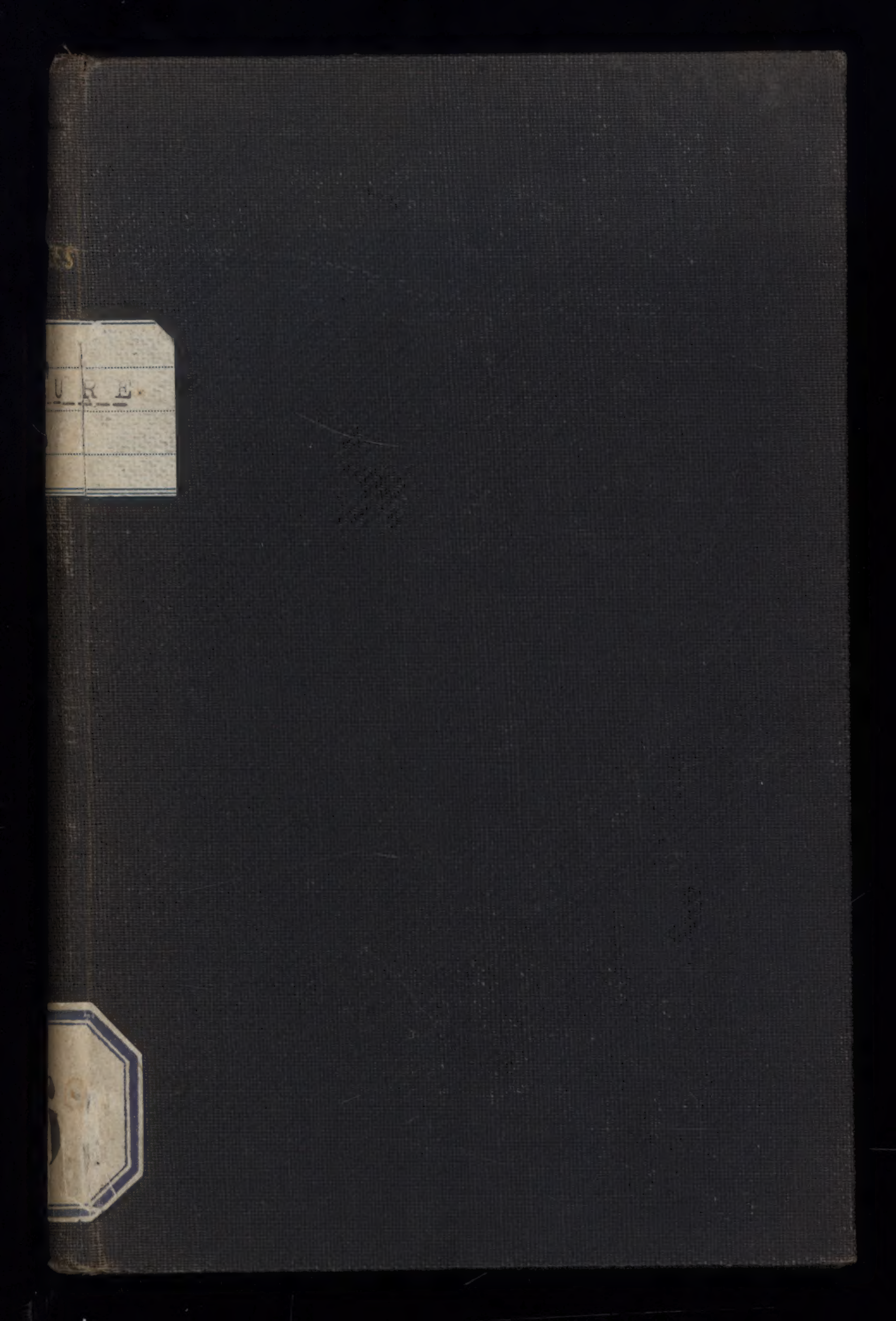


[illegible]uard Tiëret
Ing. Chimiste

ENCYCLOPÉDIE SCIENTIFIQUE

DES

AIDE-MÉMOIRE

PUBLIÉE

SOUS LA DIRECTION DE M. LÉAUTÉ, MEMBRE DE L'INSTITUT

Ce volume est une publication de l'Encyclopédie scientifique des Aide-Mémoire : L. Isler, Secrétaire Général, 20, boulevard de Courcelles, Paris.

N° 278 B

ENCYCLOPÉDIE SCIENTIFIQUE DES AIDE-MÉMOIRE

PUBLIÉE SOUS LA DIRECTION

DE M. LÉAUTÉ, MEMBRE DE L'INSTITUT.

LES

PLANTES TINCTORIALES

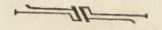
ET LEURS

PRINCIPES COLORANTS

PAR

V. THOMAS

Chef des travaux de Chimie appliquée
à la Faculté des Sciences de Paris



PARIS

GAUTHIER-VILLARS,
IMPRIMEUR-ÉDITEUR
Quai des Grands-Augustins, 55

MASSON ET Cie, ÉDITEURS,
LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
Boulevard Saint-Germain, 120

OUVRAGES DE L'AUTEUR PARUS
DANS LA COLLECTION DE L'ENCYCLOPÉDIE

I. Les Phénomènes de dissolution et leurs applications.

II. Les Matières colorantes naturelles.

III. Les Plantes tinctoriales et leurs principes colorants.

LES PLANTES TINCTORIALES

ET

LEURS PRINCIPES COLORANTS

INTRODUCTION

—

Ce volume est une suite naturelle de celui que nous avons publié récemment dans l'Encyclopédie des Aide-mémoire sous le titre « Les matières colorantes naturelles ».

Comme nous l'exposions dans la préface, on est amené à diviser l'étude des plantes tinctoriales en plusieurs parties :

I. — Les matières colorantes proprement dites.

II. — Les glucosides, combinaisons sous lesquelles les matières colorantes existent le plus souvent dans les plantes.

III. — Les ferments susceptibles de dédoubler les glucosides en sucre et matières colorantes.

IV. — Les plantes tinctoriales elles mêmes, au point de vue des principes colorants qu'elles contiennent.

Dans les *Matières colorantes naturelles*, nous nous sommes occupés des matières colorantes des groupes de la cétone, de la xanthone et de la phéno-γ-pyrone ; dans ce nouvel aide-mémoire ayant pour titre « Les plantes tinctoriales et leurs principes colorants » nous nous proposons de terminer l'étude des principes colorants des plantes les plus importantes (1e partie) et, laissant de côté les ferments, de nous occuper ensuite des glucosides (2e partie). Nous finirons par une nomenclature des plantes tinctoriales les plus connues indiquant les matières colorantes qui en sont extraites.

———

PREMIÈRE PARTIE

—

ÉTUDE DES PRINCIPES COLORANTS DES PLANTES TINCTORIALES

Nous diviserons cette étude en plusieurs chapitres :

Chap. Ier. — *Les colorants du groupe de l'anthraquinone.*

Chap. II. — *Brésiline et brésiléine.*

Chap. III. — *Hématoxyline et hématéine.*

Chap. IV. — *Colorants divers.*

CHAPITRE PREMIER

—

LES COLORANTS DU GROUPE DE L'ANTHRAQUINONE

Généralités. — L'alizarine, la principale matière colorante de la garance, fut isolée en 1826 par Colin et Robiquet (1). Malheureusement les moyens d'investigation dont disposaient les chimistes à cette époque étaient encore si restreints qu'il fallut près de quarante ans pour établir sa composition d'une façon indiscutable.

Pendant longtemps, Schunck admit, pour l'alizarine, la formule $C^7H^5O^2$, mais, à la suite de la découverte de l'*acide alizarique* (2) en 1848 et de l'identification de cet acide avec l'acide phtalique par Wolff et Strecker (3) en 1850, la for-

(1) *Ann. Chim. Phys.* (1826), 225.
(2) *Ann. de Liebig* (1848), 174.
(3) *Ann. de Liebig* (1850), 1.

mule $C^7H^5O^2$ fut abandonnée et la formule $C^{10}H^6O^3$ qui rapprochait l'alizarine de l'acide chloroxynaphtalique de Laurent [1] dut alors jouir d'une grande vogue, si l'on en juge par le nombre de travaux entrepris dans le but de préparer synthétiquement l'alizarine en prenant pour point de départ le naphtalène.

C'est Strecker, qui le premier, dans la 7e édition de son traité de chimie publié en 1866, donna la vraie formule de l'alizarine $C^{14}H^8O^4$, mais ce furent seulement les travaux très remarquables de Grœbe et Liebermann qui établirent la parenté de l'alizarine et de l'anthraquinone. Appliquant la méthode nouvellement proposée par Bayer, ces savants purent facilement obtenir l'anthracène par réduction de l'alizarine à l'aide de la poudre de zinc. Après une étude approfondie des propriétés de ce corps, ils établirent d'une façon irréfutable qu'on devait le considérer comme une dioxyanthraquinone. Le résultat des recherches de Bayer fut la synthèse de l'alizarine en 1868 [2].

---

(1) Cet acide, qui constitue une matière colorante, donne également, par oxydation, de l'acide phtalique.

(2) Tous ces travaux ont paru dans les *Ann. de Liebig* (Ann. 1867-68-69-70-71).

Depuis cette époque, de multiples travaux sont venus montrer avec quelle facilité l'anthraquinone était susceptible de donner des matières colorantes; et bientôt furent découvertes les lois auxquelles devait obéir tout composé de ce groupe pour être doué de propriétés tinctoriales.

Or, le règne végétal est extrêmement riche en composés appartenant à la série de l'anthraquinone. Malheureusement, parmi tous, un petit nombre seulement sont de vraies matières colorantes.

D'une façon générale, on peut dire que le groupement quinonique est un excellent chromogène à la condition que les groupes CO soient l'un par rapport à l'autre en position ortho ou para. De plus, comme le chromophore quinonique est nettement acide, le caractère colorant se manifeste particulièrement par l'introduction dans la molécule de groupes hydroxylés.

Pour les dérivés hydroxylés de l'anthraquinone, le pouvoir colorant n'apparaît qu'à la condition qu'un groupe OH se trouve situé en ortho par rapport au groupement cétonique, mais pratiquement, on ne doit considérer comme matière colorante que les corps renfermant au moins un deuxième oxhydrile en ortho par rapport au

précédent. Il s'ensuit que l'alizarine dont la formule est

OH

—CO— 1 2 OH

—CO—

doit être considérée comme le type le plus simple des colorants dérivés de l'anthraquinone.

Les trihydroxyanthraquinones ne renfermant pas au moins 2 OH situés comme ceux de l'alizarine, ne sont pas des matières colorantes.

Si, dans ces hydroxyanthraquinones, on remplace l'hydrogène des groupes OH (1 ou 2) par des restes carbonés, le pouvoir colorant disparaît. C'est ainsi que l'alizarine, qui est un colorant extrêmement puissant, devient impropre à la teinture lorsqu'on la méthyle. L'alizarine méthylée que Perkin [1] a isolée du *chay-root* ne teint pas les mordants. Le dérivé isomérique préparé par Schunck [2] est dans le même cas.

L'anthragallol (brun d'anthracène) est un

---

(1) *Chem. Soc.*, **63**, 1160.
(2) *Chem. News*, **27**, 171.

excellent colorant. Son éther monométhylique

OH

—CO— OH

—CO— O-CH^3.

teint les mordants non plus en brun à la façon de l'anthragallol, mais en nuances rouges se rapprochant de celles fournies par l'alizarine. Les éthers diméthyliques dont deux existent également dans le chay-root [1] sont tout à fait dépourvus de propriétés tinctoriales.

La règle reste la même pour les dérivés de la méthylanthraquinone. L'émodine qui est une trioxyméthylanthraquinone ne tire par sur mordant et, par suite, ne doit pas avoir 2 OH en ortho l'un par rapport à l'autre, et l'un d'eux situé en ortho par rapport au groupement quinonique.

La morindone, au contraire, dont les propriétés tinctoriales sont nettement accusées, doit satisfaire à ces conditions. Ce sont-là des données importantes qu'on ne saurait perdre de vue au moment où, l'histoire de ces corps étant suffisamment avancée, on pourra construire sur des bases solides leur édifice moléculaire.

---

(1) *Chem. Soc.*, **63**, 1160.

Dans les pages qui vont suivre, nous passerons rapidement en revue les colorants dérivés de l'anthraquinone et ceux beaucoup moins connus dérivés de la méthylanthraquinone.

DÉRIVÉS DE L'ANTHRAQUINONE

I. — Dioxyanthraquinones et dérivés.
II. — Trioxyanthraquinones et dérivés.

I. DIOXYANTHRAQUINONES ET DÉRIVÉS

Parmi les composés possédant seulement un groupe OH en ortho par rapport au groupe cétonique, l'autre oxhydrile étant aux places 2, 3, 4, 5... ou 8, nous mentionnerons :

L'alizarine, la xanthopurpurine qui existe dans la garance et la chrysazine dont le dérivé nitré, l'acide chrysamique, s'obtient très facilement par l'action de l'acide nitrique sur l'aloès et a trouvé, à un certain moment, quelques applications en teinture.

ALIZARINE

OH
—CO— OH
—CO—

Préparation. — La méthode par laquelle

Robiquet et Colin ont obtenu, pour la première fois, l'alizarine pure, consiste à épuiser par l'alcool absolu et bouillant, la gelée pectique bien lavée à l'eau qui se forme spontanément dans une infusion froide de garance d'Alsace. Les teintures alcooliques fortement concentrées et acidulées par l'acide chlorhydrique sont versées dans l'eau. Il se forme un abondant précipité jaune fauve qu'on lave par décantation ; il est ensuite filtré et séché. Le résidu se présente avec l'apparence d'une poudre couleur tabac d'Espagne. Celle-ci fournit des cristaux d'alizarine, soit par la sublimation lente, soit par extraction à l'aide d'éther. La solution éthérée abandonne alors l'alizarine en plaques minces, d'un jaune doré, ou en petites aiguilles brillantes.

Si, au lieu de préparer la gelée avec de l'eau à 15 ou 20°, on emploie de l'eau à 4°, l'extrait alcoolique, préparé comme ci-dessus, ne fournit à la sublimation que très peu d'alizarine, d'un ton sale [1].

Notre intention n'est pas de passer ici en revue tous les nombreux procédés proposés pour l'extraction de l'alizarine de la garance commerciale.

---

[1] *Ann. de Chimie et de physique*, (2?) t. XXXIV, p. 225.

Rappelons seulement, à titre historique, les méthodes de Runge (1), de Debus (2), de Higgin (3), de Schunck (4), de Rœchleder (5) et de Wolff et Strecker (6); mentionnons les plus intéressants de ces procédés.

Dans le procédé Kopp, les racines fraîchement récoltées sont coupées en morceaux et grossièrement pulvérisées, puis épuisées plusieurs fois, à froid d'abord, ensuite à chaud, avec une solution étendue d'acide sulfureux, dont le but est de retarder la décomposition du glucoside de l'alizarine.

L'extrait obtenu est coloré en jaune; on y ajoute de 3 a 4 % d'acide sulfurique concentré et on le chauffe à 35-40°. L'action de l'acide sulfurique, à cette température, suffit pour décomposer les glucosides de la purpurine et de la pseudo-purpurine. Les matières colorantes se déposent; on les filtre, et le liquide filtré est porté à l'ébullition pour décomposer l'acide

---

(1) *Journ. für prakt. Chemie*, V, p. 363.

(2) *Ann. der Chemie und Pharm.*, LXVI, 351.

(3) *Journ. für prakt. Chemie*, XLVI, 1.

(4) *Ann. der Chemie und Pharm.*, LXXXI, 336. LXXXVII, 344. LXVI, 175.

(5) *Journ. für prakt. Chemie*, LV, 385, LLVI, 85.

(6) *Ann. der Chemie und Pharm.*, LXXV, 1.

rubérythrique (glucoside de l'alizarine). Il se dépose bientôt une grande quantité d'alizarine mélangée à une matière verte ; le précipité est séparé, traité d'abord par l'acide chlorhydrique étendu, pour éliminer une substance jaune, puis par l'eau, et enfin séché à 70°.

Par cristallisation dans l'alcool ou par sublimation, on obtient de l'alizarine pure.

Dans le procédé Schwartz, on emploie, comme matière première, un extrait alcoolique de garancine aussi riche que possible et réduit en poudre fine. On en couvre d'une légère couche une feuille de papier à filtrer qu'on place sur une plaque en tôle munie d'un manche, afin de pouvoir l'approcher ou l'éloigner à volonté du feu ; on chauffe de manière à ne pas altérer le papier. Bientôt l'extrait entre en fusion, le papier s'imbibe d'une matière résineuse brune, tandis que l'alizarine très pure vient former à sa surface une belle végétation cristalline de couleur orangée.

Le procédé de Schwartz n'avait d'autre intérêt que son originalité. Celui qui suit, au contraire, était susceptible d'être appliqué sur une grande échelle.

Il consiste à faire passer de la vapeur d'eau surchauffée sur de la garancine réduite en mor-

ceaux de la grosseur d'une noix et contenue dans un cylindre A. Un four à surchauffer la vapeur d'eau ayant été porté à 350°, on commence par faire circuler, dans un cylindre B entourant le cylindre A, de la vapeur à 180° et, lorsque le cylindre contenant la garancine a atteint cette température, on ouvre le robinet qui donne accès dans ce cylindre à la vapeur surchauffée, dont on élève peu à peu la température à 200, 220, 230, et même, vers la fin de l'opération, jusqu'à 240°. L'alizarine se sublime et est entraînée par la vapeur d'eau sous la forme d'une vapeur d'un jaune orangé qui se condense en une poudre de la même couleur. La distillation terminée, on ramasse cette poussière sur un filtre et l'eau de condensation qui en retient en dissolution peut servir à la teinture.

Aujourd'hui, la presque totalité de l'alizarine employée en teinture et en impression est préparée exclusivement par voie synthétique, en partant de l'anthracène. Celui-ci est d'abord transformé en monosulfoanthraquinone qui, oxydé par la soude et le chlorate de potasse à une température voisine de 170°, fournit immédiatement l'alizarine.

Propriétés. — L'alizarine est à peine soluble dans l'eau froide, un peu plus dans l'eau bouil-

lante. Mais les solvants organiques, surtout à chaud, la dissolvent facilement en se colorant en jaune. L'acide sulfurique ordinaire la dissout sans l'altérer. La solution d'un rouge brun laisse déposer des flocons d'alizarine lorsqu'on l'étend d'eau. Les alcalis caustiques et carbonatés la dissolvent en formant des solutions de couleur pensée dans lesquels les eaux de chaux et de baryte déterminent la formation d'un précipité bleu, et les acides, d'un précipité floconneux orangé.

Elle ne possède aucune odeur, aucune saveur. Elle est neutre aux réactifs colorés, mais, par suite de ses deux groupes oxhydriles, elle se comporte comme un acide vis-à-vis des bases. Elle donne un dérivé diacétylé fondant à 160°. Elle peut cristalliser anhydre ou hydratée. A l'état anhydre, elle constitue des paillettes micacées d'un jaune doré assez semblables à l'or mussif. Lorsqu'elle est hydratée ($3H^2O$), elle forme, au contraire, des aiguilles brillantes, prismatiques, dont la couleur tire plus ou moins sur le jaune, suivant la dimension des cristaux. Elle fond à 289-290°, mais, déjà à 110°, elle se sublime facilement en longues aiguilles. A 100°, dans un courant de vapeur d'eau, elle est entraînée en proportion notable.

Propriétés tinctoriales. — L'alizarine ne tire que sur fibre mordancée, mais, d'une façon générale, on peut dire qu'elle est susceptible de se combiner à presque tous les oxydes ; pratiquement le chrome, le fer, l'alumine et l'étain sont seuls utilisés. Voici les teintes sur coton obtenues sur différents mordants avec l'alizarine chimiquement pure :

Mordant :	Aluminium	Chrome	Fer
Teinte :	Grenat	Puce	Violet
Mordant :	Nickel	Cobalt	Étain
Teinte :	Puce faible	Puce	Rouge faible
Mordant :	Urane	Cérium	
Teinte :	Violet gris	Violet bleu	

Toutes ces nuances résistent bien à la lumière et aux alcalis. Les teintures sur mordant d'alumine sont les plus solides et résistent au chlore.

Xanthopurpurine ou Purpuroxanthine

CO OH

OH

CO

Préparation. — Cette dioxyquinone existe dans la racine de garance : elle a été isolée, pour la première fois, par Schiffert et Schützenberger [1],

[1] *Bull. Société de Mulhouse*, t. XXXIV, p. 70.

de la purpurine commerciale. A cet effet, celle-ci était épuisée par de l'alcool à 85° à une température d'environ 50° centigrades. La solution alcoolique, en se refroidissant laisse déposer une petite quantité de fines aiguilles de purpurine encore impure. On les sépare par filtration et on reconcentre assez fortement l'eau-mère. Par le refroidissement, elle se prend en une masse de grumeaux caséeux cristallins et mous. Ceux-ci, exprimés et redissous dans peu d'alcool tiède, fournissent, après une nouvelle cristallisation, une matière orangée presque à l'état de pureté. L'eau-mère, exprimée de la masse caséeuse est évaporée à sec, le résidu est traité par le benzène qui s'empare d'une petite quantité de xanthopurpurine, en laissant insoluble de la matière orangée (orangé de garance). La solution benzénique est évaporée à sec, le résidu est repris par l'alcool froid; enfin la solution alcoolique jaune est concentrée et versée dans de l'eau acidulée avec de l'acide chlorhydrique. La xanthopurpurine se précipite alors en flocons qu'on fait cristalliser dans l'alcool, la benzine ou l'éther.

Ajoutons qu'elle peut être produite très facilement par la réduction de la purpurine, de la pseudo-purpurine ou de la matière orangée dont nous avons parlé précédemment. C'est ainsi

qu'une solution bouillante de purpurine brute dans la soude caustique, additionnée d'une quantité convenable de sel d'étain, perd peu à peu sa nuance rouge foncé et devient orangée par suite de sa transformation en xanthopurpurine. La matière colorante se précipite immédiatement par addition d'un excès d'acide chlorhydrique.

Propriétés. — Elle se dissout bien dans l'alcool et la benzine, mais elle est peu soluble dans l'eau. Elle se sublime en belles aiguilles d'un rouge orangé fondant à 264°, se dissolvant sans difficulté dans l'acide acétique.

La potasse en solution aqueuse, entre 135 et 160°, la convertit facilement à l'ébullition en purpurine. Par réduction, elle régénère l'anthracène.

Au point de vue tinctorial, elle est sans intérêt. Elle colore bien les mordants d'alumine en jaune, mais cette coloration est détruite par l'avivage et le passage en nitromuriate d'étain.

Munjistine. — Le dérivé carboxylique $C^{14}H^5O^2(OH)^2.CO^2H$ constitue la munjistine découverte par Stenhouse dans le *Rubia munjistis* (1). Depuis lors, on l'a rencontrée dans différentes plantes. Kuhlmann l'a signalée dans la garance. Elle a été

(1) STENHOUSE. — *Annales de Liebig*, 1864, p. 130.

identifiée par Schunck et Römer (1) à une substance extraite de la purpurine naturelle par Rosenstiehl (2), substance identique à celle étudiée par Runge (3) sous le nom d'orangé de garance (voir ci-dessus la préparation de la xanthopurpurine carbonique à partir de la garance). Perkin l'a trouvé dans le *Rubia sikkimensis* (4).

Préparation de la munjistine. — La racine du Rubia (munjistis ou sikkimensis) est bouillie avec 10 fois son poids d'une solution à 1 $^0/_0$ d'alun, puis après un certain temps, on recueille la liqueur colorée, et on recommence l'opération jusqu'à ce qu'on obtienne une solution incolore. Les différentes liqueurs d'alun sont alors additionnées d'acide sulfurique. L'addition d'acide provoque la formation d'un précipité qui va en augmentant par refroidissement. Celui-ci est recueilli, lavé et dissous dans une solution d'alcali caustique très étendue. On filtre et la liqueur filtrée est précipitée par l'eau de baryte.

---

(1) Schunck et Römer. — *Ann. de Liebig*, 1877, p. 172 et 790.

(2) Rosenstiehl. — *Bull. Mulhouse*, **1879**, p. 409.

(3) Runge. — *Jour. prakt. Chemie*, 1835, p. 374.

(4) *Chem. Soc.*, **63**, 1157.

La laque barytique ainsi formée, fortement colorée en rouge est traitée par HCL. La partie insoluble est séchée et purifiée par extraction avec le toluène; la solution dans le toluène est enfin épuisée par la soude caustique et la liqueur alcaline précipitée par neutralisation.

Le produit ainsi obtenu, semi-cristallin, doit être encore extrait avec 10 fois son poids d'acide acétique très étendu et cela plusieurs fois. Les premières liqueurs acétiques, mélangées avec HCl, laissent déposer un précipité rouge jaunâtre qu'on fait cristalliser plusieurs fois dans l'alcool [1]. La munjistine pure fond à 231°.

La munjistine se trouve surtout dans les premières liqueurs d'alun, les derniers extraits n'en contiennent pas.

Rubiadine. — La rubiadine est une méthylpurpuroxanthine sans intérêt au point de vue tinctorial et correspond vraisemblablement au

---

[1] Rappelons ici que Perkin a pu extraire des dernières liqueurs acétiques, un colorant de formule $C^{15}H^{8}O^{6}$, fondant à 202° et teignant les tissus mordancés à la façon de la purpurine. Malheureusement, faute de matière, ce savant n'a pu déterminer sa constitution. Peut-être ce composé représente-t-il simplement de la purpurine impure.

schéma

CO OH

OH

CO CH^3

Chrysazine. — Quant à la chrysazine

OH CO OH

CO

elle ne tire pas du tout sur mordant. Pour voir apparaître le pouvoir colorant, il faut introduire un groupe OH en ortho par rapport à l'oxhydrile de la molécule (comme cela arrive par la fusion alcaline, par exemple), ou bien, à l'aide de l'acide azotique, nitrer les noyaux benzéniques. Dans ce cas, on obtient des colorants tels que l'acide chrysamique qui teignent les mordants.

Acide chrysamique
(*Tétranitrochrysazine*)

Propriétés. — L'acide chrysamique, comme nous l'avons dit précédemment, résulte de l'action de l'acide azotique sur l'aloès. La réaction

se passe en deux temps ; il y a d'abord formation d'*acide aloétique* (tétranitroanthraquinone), puis celui-ci est ensuite oxydé par l'acide azotique qui remplace deux atomes d'hydrogène par deux groupes OH.

L'acide aloétique peut se préparer en chauffant, au bain-marie, 8 parties d'acide azotique à 36° et une partie d'aloès. La réaction se manifeste bientôt par un abondant dégagement de gaz ; on enlève alors du feu et lorsque l'effervescence s'est calmée, on concentre et on ajoute de l'eau. Il se dépose une poudre jaune, composée d'acide aloétique impur, mélangé à de l'acide chrysamique.

Les deux corps peuvent être facilement isolés, en utilisant l'insolubilité de l'acide chrysamique ou du chrysamate de potasse dans l'eau. L'acide aloétique ou son sel de potasse se dissolvent aisément à chaud.

A l'état de pureté, l'acide aloétique constitue une poudre cristalline orangée, amère, peu soluble dans l'eau froide, se dissolvant bien dans l'alcool chaud. La solution dans les alcalis fixes est d'un beau rouge. L'ammoniaque, au contraire, donne une solution violette.

Tous les aloétates à l'exception des aloétates alcalins, sont insolubles.

Lorsqu'il s'agit d'obtenir, non pas l'acide aloétique, mais l'acide chrysamique, on peut, comme l'a indiqué M. Sace dans le *Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse* [1], opérer de la façon suivante :

On chauffe, au bain-marie, 8^{kg} d'acide azotique à 36° B., dans lequel on a mis 1^{kg} d'aloès en gros morceaux. Quand l'effervescence s'est calmée, on ajoute à nouveau 1^{kg} d'acide nitrique, et l'on continue de chauffer tant qu'il se dégage un gaz ; le liquide est versé dans l'eau.

L'acide se sépare en flocons ; on lave par décantation et finalement sur un filtre, jusqu'à ce que l'eau prenne une teinte pourpre.

On obtient ainsi 40 à 50 grammes de produit sous forme d'écailles d'un beau jaune doré. Il se forme, en même temps, de l'acide oxalique et de l'acide picrique.

L'acide chrysamique est très peu soluble dans l'eau froide, un peu plus à chaud ; la solution est colorée en pourpre. Il se dissout plus facilement à chaud dans l'éther et dans l'alcool.

Les chrysamates, même ceux à base d'alcali, sont ou insolubles ou extrêmement peu solubles. Ils cristallisent très facilement et possèdent un reflet doré verdâtre.

---

(1) *Bull. de Mulhouse*, t. XXVI, p. 149.

Sous l'action de la chaleur, l'acide fond, mais il se décompose en même temps, parfois même avec explosion.

L'acide sulfurique le décompose avec un dégagement abondant de gaz et production d'un corps violet que l'ammoniaque dédouble en une substance bleue insoluble, et en un produit bleu soluble.

L'action des réducteurs est très intéressante. Les sulfures alcalins, par exemple, en présence de potasse, transforment l'acide chrysamique en un corps bleu qui cristallise, par le refroidissement de sa solution potassique, en belles aiguilles rouges par réflexion et bleues par transparence, insolubles dans l'eau et l'alcool. Ces aiguilles constituent l'hydrochrysamide de Schunck à laquelle, pendant quelque temps, on attribua la formule $C^{14}H^{4}(AzH^{2})^{3}(AzO^{4})O^{2}$. En réalité, ce corps représente, comme l'ont depuis démontré Liebermann et Giesel (1), un dérivé tétra-amidé de formule $C^{14}H^{4}O^{4}(AzH^{2})^{4}$. En effet, traité à 0° par l'acide nitreux en présence d'acide sulfurique, il engendre un composé renfermant quatre groupes diazos (— Az = Az —) qu'on peut facilement séparer de l'acide sulfurique en excès à

---

(1) *Ann. de Liebig*, 1876, **183**, 145.

l'aide de l'alcool absolu. Chauffé en présence d'alcool à l'ébullition, il donne alors de la chrysazine.

Le sulfhydrate d'ammoniaque, le chlorure stanneux et la plupart des réducteurs agissent de la même façon.

Quant à la constitution de l'acide chrysamique, elle ressort de ce fait que l'acide obtenu en partant de l'aloès est identique au dérivé tétranitré de la chrysazine obtenue elle-même par la fusion de l'anthraquinone disulfonique avec la soude caustique

CO

SO^3H C O SO^3H

Propriétés tinctoriales. — Ces deux acides aloétique et chrysamique sont intéressants au point de vue tinctorial par ce fait qu'ils sont susceptibles de fournir un grand nombre de nuances par traitement aux sels métalliques. Malheureusement les teintures ne sont pas d'une solidité suffisante et, par suite, n'ont pas d'emploi.

L'acide aloétique tire directement sur laine en donnant un brun foncé qui s'éclaircit par un passage en solution très étendue de bichlorure

d'étain et qui passe au bistre foncé par un passage en bain de chlorure stanneux.

Le même bain d'acide aloétique, mais saturé d'ammoniaque, donne sur laine une teinte mousse foncée, et sur coton un beau gris souris, résistant au savon.

La même couleur, additionnée de bichlorure d'étain, donne sur laine un bistre foncé et, additionnée d'acétate d'alumine, elle donne sur laine un joli vert mousse et un beau gris sur calicot. La laine passée en aloétate d'ammoniaque, et séchée à l'air, se teint en vert mauve solide.

L'acide chrysamique seul tire directement sur fibres animales. La laine se teint en brun foncé, la soie en brun pourpré. Le sel de soude donne sur laine des teintes cannelle.

Sur mordant d'alumine, on obtient de beaux violets qui, malheureusement, ne résistent pas au savon.

Le coton passé au sel d'étain se teint en nuances grises, tandis que, sur calicot non mordancé, on obtient des tons noisette.

Le sel d'ammoniaque engendre lui aussi toute une série de nuances :

Sur mordant de bichlorure d'étain, on a des teintes chamois et saumon, sur coton ; cannelle sur laine et soie.

Sur mordant d'alun, on a des teintes chamois sur soie et coton et jaune sur laine (avant le vaporisage).

Gris perle sur coton, mode sur soie et bois foncé sur laine, (après le vaporisage).

Sur mordant de sel ferreux ou de protochlorure d'étain, on a des teintes bistres sur coton, soie et laine, avant comme après le vaporisage.

II. TRIOXYANTHRAQUINONES ET DÉRIVÉS

De toutes les trioxyanthraquinones prévues par la théorie, une seule jusqu'ici paraît s'être rencontrée dans les colorants naturels, c'est la purpurine qui accompagne l'alizarine dans la racine de garance. Son dérivé carboxylique ou *pseudopurpurine* est aussi un des constituants du *Rubia tinctorium*.

Purpurine

OH
—CO— OH
—CO—
OH

Préparation. — Elle fut signalée, pour la première fois, par Robiquet et Colin dans leur mémoire sur la garance (*loc. cit.*) présenté, en 1828, à la Société industrielle de Mulhouse. Ils isolaient

la purpurine en traitant la garance d'Avignon par l'acide sulfurique concentré, tout en évitant une trop forte élévation de température. Le charbon sulfurique obtenu était bien lavé à l'eau pure et bouilli pendant un quart d'heure avec une solution d'alun contenant 12 parties d'alun pour 100 parties d'eau. On filtrait bouillant et le liquide, additionné d'une petite quantité d'acide sulfurique laissait déposer par refroidissement des flocons rouges et des cristaux d'alun. Il suffisait alors de recueillir les flocons sur un filtre et de les laver à l'eau pure pour avoir la matière colorante.

Ainsi préparée, la purpurine contient encore de l'alizarine. De plus, le procédé n'est pas avantageux. On prépare la purpurine beaucoup plus facilement en chauffant pendant quelque temps, à 60°, une solution sulfureuse de garance d'Alsace avec 2 à 3 $^{0}/_{0}$ d'acide chlorhydrique. Il se sépare d'abondants flocons rouges, qui constituent le produit commercial. Celui-ci renferme, outre la purpurine, de la pseudo-purpurine, de la xanthopurpurine carbonique.

Pour purifier la purpurine ainsi obtenue, on épuise la masse par de l'alcool marquant 85° centésimaux à une température de 50°. Les $\frac{9}{10}$ restent insolubles et renferment la pres-

que totalité de la purpurine et de la pseudo-purpurine. On traite ce résidu à l'ébullition avec de l'alcool fort. Les premières solutions déposent par refroidissement des aiguilles courtes et fines de purpurine proprement dite que deux ou trois cristallisations dans l'alcool permettent d'obtenir parfaitement pure. Les aiguilles sont d'un rouge foncé et anhydres. Si on les redissout alors dans une grande quantité d'alcool et si on soumet cette solution étendue à la cristallisation, la purpurine se dépose à nouveau, mais en longues aiguilles brillantes dont la couleur varie de l'orangé rouge à l'orangé jaune et renfermant une molécule d'eau de cristallisation.

Propriétés. — La purpurine est un peu plus soluble dans l'eau et l'alcool bouillant que l'alizarine. Comme elle, elle se dissout dans l'éther, le benzène, la glycérine. Les solutions sont d'un jaune plus ou moins foncé ; quelques-unes (la solution éthérée, par exemple) sont fluorescentes.

La solution sulfurique est rose ; les alcalis donnent des solutions d'un rouge pourpre. Elle se dissout dans une solution étendue et bouillante d'alun en jaune rouge. Cette solution est très fluorescente et donne par refroidissement

un mélange de purpurine libre et de laque aluminique rose.

La purpurine se sublime dès 150° en cristaux fusibles à 256°, mais ce point de fusion s'abaisse notablement par de nouvelles sublimations. Toutefois si l'on fait cristalliser dans l'alcool les cristaux plusieurs fois sublimés, ils fondent à nouveau à 256°.

La formule de la purpurine fut longtemps discutée. Pendant longtemps, on adopta la formule $C^9H^6O^3$ proposée par Wolff et Strecker (1). Les recherches de Schützenberger et Schiffert (2) eurent pour résultat de faire admettre la formule $C^{20}H^{12}O^7$. Sa constitution ne fut définitivement établie qu'à la suite de travaux de Grœbe et Liebermann (3), d'une part, et de ceux de Lalande (4) et de Bayer et Caro (5), d'autre part. Elle résulte des réactions suivantes :

1° Par décomposition avec la poudre de zinc, la purpurine donne de l'anthracène ;

2° La purpurine s'obtient par oxydation de

(1) *Annales de Liebig*, 1850, **75**, 1.
(2) *Bull. de Mulhouse*, **34**, 70.
(3) *Loc. cit.*
(4) *Comptes Rendus de l'Ac. des Sc.*, 1874, **79**, 669.
(5) *Berichte*, 1875, **8**, 152.

l'alizarine

3° Ou par oxydation de la quinizarine

Propriétés tinctoriales. — Au point de vue tinctorial, la purpurine est sans intérêt parce que les nuances résistent moins que celles fournie par l'alizarine. Elle tire sur mordant d'alumines en violet rouge, sur mordant de fer en violet bleu et sur mordant de chrome en brun rouge foncé.

Pseudo-purpurine

(dérivé carboxylé de la purpurine)

Préparation. — Comme nous l'avons dit à propos des colorants précédents, la pseudopurpurine existe en quantité notable dans la purpurine commerciale. C'est elle qui forme la majeure partie du résidu insoluble dans l'alcool

bouillant. Pour l'extraire de ce résidu, celui-ci est séché, puis traité un grand nombre de fois par de la benzine bouillante. La solution filtrée à chaud laisse déposer par refroidissement une multitude de fines aiguilles feutrées. Le produit cristallisé des premiers épuisements à la benzine contient encore de la purpurine, tandis que les suivants se composent exclusivement de pseudopurpurine.

Propriétés. — Après dessiccation, les cristaux sont de couleur rouge brique, solubles en rouge dans les alcalis caustiques. Sous l'action de la chaleur, elle fond à 218-220°. Chauffée plus fortement, elle perd de l'acide carbonique et se transforme en purpurine.

La même transformation s'effectue beaucoup plus facilement en présence de l'eau, de l'alcool, de l'acide chlorhydrique, etc. Avec l'acide chlorhydrique, par exemple, elle s'opère déjà à 120°.

Quant à sa constitution, elle ne paraît pas être encore complètement élucidée. Considérée tout d'abord par Schützenberger et Schiffert comme correspondant à la formule brute $C^{20}H^{12}O^{9}$, sa parenté avec l'anthraquinone devient évidente à la suite des travaux de Grœbe et Liebermann qui la regardèrent comme une tétraoxyanthraquinone.

Mais, grâce aux travaux de M. Rosenstiehl (1), puis de Liebermann et de Platt (2), on doit la ranger aujourd'hui parmi les dérivés trihydroxylés de l'anthraquinone : son dédoublement sous l'action de la chaleur en purpurine et acide carbonique détermine immédiatement la place des groupes OH.

Quant à la position du groupe carboxylique, il est aujourd'hui hors de doute qu'il est rattaché au second noyau benzénique. De plus, Cope et G. A. Perkin (3) ont préparé synthétiquement l'acide purpurine-β-carboxylique correspondant à l'un des schémas :

OH
—CO— -CO^2H
OH- —CO—
OH

OH
—CO—
OH —CO— CO^2H
OH

(1) *Comptes rendus de l'Ac. des Sc*, **79**, 680, **84**, 559, 1092.

(2) *Berichte*, **10**, 1618.

(3) *Chem. Soc.*, t. LXV, p. 842.

Comme il ressort du tableau suivant, les propriétés de cet acide diffèrent sensiblement de celles de la pseudo-purpurine retirée de la racine de garance :

Désignation	Pseudo-purpurine de la garance	Pseudo-purpurine synthétique
Solution dans la soude	Rouge clair	Violet rouge
Sel de baryum	Précipité rouge violet insoluble	Précipité violet insoluble
Solution dans l'acide sulfurique	Rouge	Rouge orangé
Solution dans l'alun	Rouge orangé très fluorescente	Rose peu fluorescente
Action du toluène bouillant	Soluble	Insoluble
Point de fusion	218-220°	au-dessus de 315°
Action de la soude bouillante	Décomposé avec formation de purpurine	Non décomposé

L'acide purpurine carbonique représente très vraisemblablement un dérivé possédant le groupe CO^2H en alpha, d'où la facilité avec laquelle il peut perdre son acide carbonique pour régénérer la purpurine.

Au point de vue tinctorial, elle se comporte comme la purpurine donnant des violets rouges

sur coton mordancé en alumine et des gris violacés sur mordant de fer. Les teintes ne résistent pas au savon.

DÉRIVÉS DE LA MÉTHYLANTHRAQUINONE

Tandis que nos connaissances sur les dérivés de l'anthraquinone sont actuellement très étendues, les homologues supérieurs ont une histoire qui est loin d'être élucidée. Quoique obéissant aux lois générales [1] que nous avons précédemment mentionnées, les colorants de ce groupe qui, maintes fois ont été signalés dans

---

(1) Les monooxyméthylanthraquinones sont dépourvus de propriétés tinctoriales. Les composés $C^{16}H^{10}O^{5}$, par exemple, retirés par Perkin du Mang-kondu (*Chem. Soc.*, **65**, 851) et considérés par lui comme des acides monooxyméthylanthraquinones carboxyliques $C^{14}H^{5}O^{2}(CH^{3})$ $(CO^{2}H)$ (OH) ne tirent pas sur mordant.

Les polyoxyméthylanthraquinones doivent de même, pour être matières colorantes, avoir 2OH en ortho dont l'un en ortho par rapport au groupe CO. Les composés retirés du Mang-kondu $C^{16}H^{12}O^{6}$, p. de fusion 258° [probablement $C^{14}H^{2}O^{2}(CH^{3})^{2}(OH)^{4}$] et $C^{16}H^{12}O^{5}$, p. de fusion 171°. [$C^{14}H^{3}O^{2}(OCH^{3})$ (CH^{3}) (OH^{2})] ne teignent pas les mordants et, par conséquent, doivent avoir des formules qui n'en font pas des dérivés de l'alizarine. Les OH occupent des positions quelconques comme dans la dihydroxyméthylanthraquinone qui les accompagne dans cette plante et dont les propriétés sont

le règne végétal, n'ont pas, du moins la plupart, une formule de constitution encore bien établie. De plus, l'existence d'une double série de colorants dérivés de l'α et du β-méthylanthracène vient compliquer un peu plus le problème.

Nous suivrons l'ordre que nous avons adopté pour les dérivés de l'anthraquinone et nous étudierons successivement les dérivés du

Dioxyméthylanthracène ;

Trioxyméthylanthracène;

Tétroxyméthylanthracène ;

Un quatrième paragraphe sera consacré aux colorants du groupe de la méthylanthraquinone encore mal connus et difficiles à classer dans l'état de nos connaissances actuelles.

I. DÉRIVÉS DU DIOXYMÉTHYLANTHRACÈNE

La plus importante des dioxyméthylanthraqui-

---

très vraisemblablement identiques avec celles du composé

OH

— CO —

CH^3 — CO — OH

préparé synthétiquement par Marchlewski (*Chem. Soc*, **63**. 1142).

nones est celle qui se rencontre dans l'orcanette ou alkanna qui, pendant longtemps, a été fort employé en teinture. Sa constitution n'est du reste pas connue.

Alkannine

Généralités. — L'alkannine constitue la matière colorante de l'*Alkanna tinctoria* ou *Anchusa tinctoria*, plante désignée couramment sous le nom d'orcanette. Elle a été isolée pour la première fois par Pelletier [1] qui lui donna le nom d'anchusine ou d'acide anchusique et lui attribua la formule $C^{17}H^{10}O^{4}$ d'après sa composition centésimale.

Près de trente ans plus tard, Bolley et Wydler la préparèrent dans un état de pureté plus grand. Le produit obtenu correspondait à la composition $C^{35}H^{20}O^{8}$ et fut désigné sous le nom de rouge d'alkanna [2].

Pour préparer le rouge d'alkanna, ces chimistes épuisaient la racine convenablement découpée par l'eau. Les principes étrangers se dissolvaient en grande partie tandis qu'il restait un résidu, lequel après dessiccation était épuisé par

---

(1) *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. LI, p. 191.
(2) *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. LXII, p. 141.

l'alcool. Les solutions alcooliques d'une belle couleur violette étaient acidulées par un peu d'acide chlorhydrique et évaporées. L'extrait, traité par l'éther, abandonne la matière colorante au solvant. Le liquide éthéré est alors agité avec de l'eau, puis décanté et séché.

D'après Lepage [1], on peut remplacer avantageusement l'alcool par le sulfure de carbone ; après avoir éliminé le solvant par distillation, on obtient un résidu qu'on dissout dans la soude à 2 °/₀ et on précipite ensuite la solution alcaline par un excès d'acide chlorhydrique. Le rouge d'alkanna ainsi obtenu est alors filtré au bout de 24 heures, lavé à l'eau et séché.

Toutes ces préparations ne constituent pas l'alkannine à l'état de pureté. Celle-ci y est toujours mélangée avec des substances solubles dans l'éther et des composés acides rouge brun précipitables par HCl.

Préparation. — On peut obtenir la matière colorante de l'*Anchusa tinctoria* dans un état de pureté plus grand en opérant comme l'a indiqué Carnelutti et Nasini [2] ou quelques années plus tard Liebermann et Rœmer [3].

---

(1) *Répert. de Chim. appliquée*, 1858, p. 304.
(2) *Berichte*, XIII, p. 1514.
(3) *Berichte*, XX, p. 2428.

L'extrait commercial obtenu en épuisant la racines d'orcanette par l'éther de pétrole (qu'on élimine ensuite par distillation), est traité par une solution alcaline faible, puis soumise à différentes purifications.

1° *Préparation d'après Carnelutti et Nasini.* — La solution alcaline colorée en bleu, et filtré si c'est nécessaire, est agitée à différentes reprises avec de l'éther jusqu'à ce que celui-ci prenne une teinte rouge oignon ; puis elle est précipitée par un courant de gaz carbonique. Le précipité est recueilli, séché dans le vide, et dissous dans l'éther. L'alkannine se dépose sous forme amorphe par évaporation de la solution filtrée. Elle correspond à la formule $C^{15}H^{14}O^4$.

2° *Préparation d'après Liebermann et Rœmer.* — La solution alcaline de la matière colorante qu'on doit abriter de l'action de l'air, est filtrée sur du coton et précipitée immédiatement par addition d'acide acétique. Le précipité est recueilli, puis traité à l'acide chlorhydrique. Le résidu obtenu est traité plusieurs fois de la même façon. Finalement, on dissout dans la benzine et on évapore, puis on reprend par l'éther absolu ; la matière colorante se dépose par évaporation du solvant. L'analyse, pour ce composé, a conduit également à la composition $C^{15}H^{14}O^4$.

Propriétés. — Jusqu'à ce jour, l'alkannine n'a pu être obtenue cristallisée. Elle forme le plus souvent des croûtes d'un rouge sombre, présentant l'aspect des cantharides. Elle se ramollit déjà au dessous de 100°, mais ne présente aucun point de fusion fixe. Les solutions alcooliques ne s'altèrent ni par l'ébullition, ni par l'action de l'air. Elle contient deux groupes OH. En effet, elle donne, par traitement à l'anhydride acétique, un dérivé diacétylé de formule $C^{15}H^{12}O^{4}$ $(C^{2}H^{3}O^{4})^{2}$. Il est très probable que les atomes d'hydrogène du groupe OH sont remplaçables par des métaux, car Carnelutti et Nasini ont obtenu, en traitant un sel de baryum (chlorure) en solution ammoniacale par une solution alcaline d'alkannine un précipité bleu sombre renfermant une quantité considérable de Ba, 17 % environ. Une combinaison contenant 17 % de Ba ne correspond à aucune formule simple de dérivés de substitution et il est probable que ce précipité consiste en un produit très impur.

L'action des halogènes a été peu étudiée. Le brome ne réagit presque pas sur l'alkannine en solution acétique ou chloroformique ; mais, avec le colorant solide, on obtient une réaction très vive, donnant naissance à des produits dont

l'étude est à faire. En solution alcaline, il y a oxydation avec formation d'acide oxalique et d'acide succinique. L'acide sulfurique étendu ou concentré réagit de même.

L'action de la poudre de zinc est très intéressante : elle donne naissance au méthylanthracène, ce qui établit nettement la constitution générale de l'alkannine. Toutefois ce carbure est accompagné d'une faible quantité d'anthracène provenant incontestablement de traces d'impuretés.

Le méthylanthracène ainsi obtenu fond à 203° et la méthylanthraquinone qu'on en dérive par l'oxydation chromique fond à 175-177°. L'alkannine semble donc devoir être considérée comme une *dihydroxyméthyl-β-anthraquinone*.

II. TRIOXYMÉTHYLANTHRAQUINONE

Morindone

La morindone paraît être très répandue dans le règne végétal. On l'y rencontre quelquefois à l'état libre comme dans le Mangkondu, mais le plus souvent sous forme de glucoside comme dans le *Morinda citrifolia* C'est de cette dernière plante, qui croît abon-

damment aux Indes, qu'Anderson la retira, le premier, il y a quelque cinquante ans. Depuis lors, son histoire fut souvent confondue avec celle de l'alizarine elle-même dont elle se rapproche par un grand nombre de propriétés. Ce sont les travaux de Thorpe et de Greenall qui doivent être considérés comme ayant complètement élucidé la question, et mis au point les travaux de leurs devanciers (1).

Préparation. — On décompose la morindine par l'alcool étendu additionné d'acide chlorhydrique. On opère à l'ébullition en ayant soin de s'arrêter au moment ou une prise d'essai agité avec 20 fois son volume d'éther ne dépose plus rien par refroidissement. En abandonnant alors la liqueur, la morindone se dépose à froid avec une belle couleur rouge vif. Celle qui reste en solution peut être retirée par évaporation de l'alcool, mais elle est moins pure que la précédente.

---

(1) Anderson. — *Trans. Roy. Soc. Edimb.*, **16**, IV; *Annales de Liebig*, **71**, 216; Rochleder. — *Wien Akad. Ber.*, **7**, 806; Stenhouse. — *Chem. Soc. J.*, 1864, **17**, 333; Stein. — *J. für praktische Chemie*, **97**, 234; Thorpe et Greenall. — *Chem. Soc.*, 1887, **51**, 52; Thorpe et Smith. — *Chem. Soc.*, 1888, **53**, 171. Voir aussi Perkin et Hummel. — *Chem. Soc.*, 1894, **65**, 851.

On obtient ainsi environ, en morindone, la moitié de la morindine employée.

On obtient encore la morindone en chauffant la morindine en tubes scellés. Celle-ci fond d'abord en un liquide brun foncé ; à température plus haute, elle se décompose en donnant de la morindone qui vient se sublimer dans les parties froides en longues aiguilles.

Un bon procédé de préparation consiste, d'après Perkin, à épuiser les racines du Morinda à l'aide de l'acide sulfureux. Par ébullition avec une petite quantité d'acide, la morindone se dépose en même temps que la chlororubine et diverses substances jaunes. Il suffit de faire cristalliser dans le toluène pour avoir la morindone sous forme de longues aiguilles rouge orangé correspondant à la formule $C^{15}H^{10}O^{5}$ et fondant à 271-272°.

Propriétés. — La morindone est soluble en pourpre rougeâtre dans les alcalis et la coloration passe légèrement avec le temps. La solution est colorée en vert par Fe^2Cl^6. L'acide sulfurique donne d'abord une solution bleu foncé, puis pourpre.

Chauffée avec de la poudre de zinc la morindone fournit du méthylanthracène. Par oxydation à l'aide du mélange chromique, on obtient,

après traitement au carbonate de soude et addition d'acide chlorhydrique, de l'anthraquinone carboxylée.

Ces réactions montrent nettement que la formule $C^{15}H^{10}O^{5}$ de la morindone représente une méthylanthraquinone trihydroxylée. Elle dérive probablement de l'α-méthylanthracène.

L'oxydation par le permanganate en solution alcaline donne de l'acide oxalique. Le traitement à l'acide nitrique donne le même acide, sans trace d'acide phtalique.

III. TÉTROXYMÉTHYLANTHRAQUINONE

Ventilagine

A.-G. Perkin et J.-J. Hummel ont extrait, en 1894 [1], du *Ventilago madraspatana*, une matière colorante donnant des tons rougeâtres sur coton mordancé à l'alumine et à laquelle ils ont donné le nom de *ventilagine*. L'extraction de la matière colorante est très pénible, car cette plante contient un grand nombre de dérivés du méthylanthracène. A cet effet, l'écorce grossièrement pulvérisée (250 grammes) est soumise aux traitements suivants :

---

(1) *Chem. Soc.*, 923-944.

On traite au CS^2 ; l'extrait est évaporé, puis mélangé avec de l'alcool :

- Le précipité cristallin qui se forme est mis à digérer avec CS^2
  - Résidu ; formule : $C^{16}H^8O^8$ (?) F. 275-280°
  - Solution évaporée de moitié
    - Produits cristallisés. Par cristallisation fractionnée dans benzène + acétone
      - Substance $C^{16}H^{12}O^5$ F. 200° (Éther monométhylique d'une trihydroxy-α-méthylanthraquinone)
      - Liqueur filtrée contient surtout $C^{16}H^{14}O^4$(A) (Éther monométhylique d'un trihydroxy-α-méthylanthranol)
    - Liqueur filtrée contient surtout $C^{16}H^{14}O^4$ (B) F. 173°
- Liqueur débarrassée de CS^2 par distillation et refroidie
  - Dépôt brun qu'on extrait à l'alcool
    - Résidu : $C^{17}H^{12}O^5$ (?)
    - Liqueur contient Résine$(C^9H^{16}O)^n$ F. 72°
  - Liqueur évaporée à sec. Résidu dissout dans le benzène. Solutions extraites avec de l'alcali (soude aqueuse)
    - Solution benzénique contient $C^{16}H^{12}O^5$ F. 200°
    - Liqueur alcaline séparée contient **Ventilagine**

La ventilagine ainsi obtenue en solution alcaline est encore impure. On la précipite par addition d'acide. On obtient ainsi un précipité d'apparence résineuse et de couleur marron. On le dissout par agitation avec du benzène, puis on l'extrait à nouveau à l'aide d'alcali dilué. On continue ce traitement jusqu'à ce que la solution finale benzénique, après l'extraction alcaline, ne soit plus que colorée faiblement en jaune. La solution alcaline est alors additionnée de sel commun ; le précipité amorphe du sel alcalin de la matière colorante est lavé avec une solution concentrée de sel marin contenant une trace d'alcali, jusqu'à ce que les eaux de lavage passent presque incolores. On obtient ainsi une petite quantité d'une substance soluble en rouge orangé dans les alcalis. Le sel alcalin est alors mis en suspension dans l'eau et la solution neutralisée par un acide. La matière colorante ainsi mise en liberté, est dissoute dans l'éther et débarrassée par filtration des petites quantités d'une impureté noirâtre qu'elle contient. La solution éthérée est évaporée à sec et le résidu extrait avec un peu d'alcool méthylique chaud. Ce traitement a pour but de séparer les impuretés difficilement solubles dans l'alcool. Après filtration, la solution est alors traitée par un

grand excès de carbonate de potasse étendu. On précipite à nouveau par addition de sel ; les dernières portions qui se séparent sont les plus pures. On les met à nouveau en suspension dans l'eau, on ajoute un acide, on extrait à l'éther et on évapore à sec.

La ventilagine ainsi obtenue correspond à la formule $C^{15}H^{14}O^{6}$. Elle se présente sous forme de masses résineuses, d'éclat métallique, de couleur brun rougeâtre. Elle se ramollit aux environs de 100° et devient liquide à 110°. Elle est très facilement soluble dans l'alcool, l'éther, le benzène, d'où elle se dépose (en solution concentrée) sous forme de masse gélatineuse. Elle est difficilement soluble dans l'eau et l'éther de pétrole. Chauffée fortement, la ventilagine charbonne en dégageant des vapeurs à odeur phénolique ; mais, lorsqu'on les condense, ces vapeurs ne fournissent aucune réaction caractéristique avec le chlorure ferrique. Par distillation avec la poudre de zinc, la ventilagine fournit une petite quantité d'α-méthylanthracène.

La ventilagine se dissout à froid dans l'acide sulfurique avec une coloration rouge fuchsine. Lorsqu'on chauffe cette solution à 150°, elle dégage de l'acide sulfureux, en même temps qu'il se forme une substance charbonneuse dont une très petite quantité se dissout dans les alcalis.

Les solutions alcalines (dans les alcalis caustiques ou carbonatés) sont plus rouges que celles fournies par l'anthrapurpurine. Bouillies avec de la poudre de zinc, les solutions deviennent orangées ; mais elles reviennent à leur teinte primitive au contact de l'air.

L'acide nitrique de densité 1,4 à 1,5 dissout la ventilagine, et l'addition d'eau à cette solution ne produit pas de précipité. Si la solution dans l'acide nitrique est évaporée à sec, on obtient un residu abondant qui consiste totalement en acide oxalique.

Sur coton mordancé, la ventilagine donne des teintes qui ressemblent à celles fournies par la brésiline, quoique les rouges obtenus soient plus pourprés et plus solides aux solutions bouillantes de savon.

Des propriétés générales de cette matière colorante, il ressort qu'on peut la considérer comme une tétraoxyméthyl-α-anthraquinone. Sa nature résineuse fait supposer aux chimistes anglais qui l'ont découverte qu'elle doit être en relation avec l'alkannine. Toutefois ce composé, à en juger par le méthylanthracène et la méthylanthraquinone qu'on peut en dériver, paraît plutôt se rattacher à la série des dérivés du méthyl-β-anthracène (voir, à ce sujet, Perkin et Hummel, *loc. cit.*).

CHAPITRE II

—

BRÉSILINE ET BRESILEINE

BRÉSILINE

Quoique l'emploi en teinture, du bois rouge et des bois congénères remonte déjà fort loin, ceux-ci ne furent étudiés méthodiquement qu'à partir du commencement du siècle. Malgré le très grand nombre de travaux à ce sujet, la question ne paraît pas encore complètement élucidée.

Ce fut Chevreul [1] qui, le premier, isola et étudia la matière colorante du bois rouge ; il la désigna sous le nom de *brésiline*. Le procédé d'extraction était, en somme, assez simple. Le bois était réduit en poudre, puis épuisé par l'eau. On obtenait ainsi un extrait qu'on évaporait à sec ; on reprenait par l'eau ; puis, afin de saturer les acides libres de la liqueur, on agitait avec de l'oxyde de plomb hydraté. La solution, après

---

(1) *Annales de Chimie*, 1re série, t. LXVI, p. 225.

filtration, était évaporée à sec et le résidu traité par l'alcool. La solution alcoolique était alors, après dilution, traitée par de la gélatine afin de précipiter le tanin. On évaporait encore une fois à sec et on traitait par l'alcool bouillant. La brésiline cristallisait par refroidissement.

Lorsqu'on veut préparer des quantités notables de brésiline, il est préférable de partir des extraits tinctoriaux du commerce et d'opérer suivant la méthode de Kopp (1).

Préparation. — Ce savant utilise les croûtes brunes qui se déposent dans la préparation ou pendant la conservation de l'extrait de bois de Brésil.

On broie ces croûtes avec de l'eau additionnée d'acide chlorhydrique, puis avec de l'eau bouillante additionnée de 10 à 15 $^0/_0$ d'alcool. Suivant Liebermann et Burg (2), il est bon d'ajouter un peu d'acide chlorhydrique et de poudre de zinc. Par le refroidissement de la solution, la brésiline se dépose en cristaux jaunâtres. Ceux-ci purifiés par plusieurs cristallisations deviennent tout à fait incolores.

Cristallisée de l'alcool, la brésiline forme des

(1) *Berichte*, VI, p. 446.
(2) *Berichte*, IX, p. 1885.

prismes incolores solubles dans l'eau bouillie en donnant une solution incolore qui ne teint que très mal le coton mordancé. Par abandon au contact de l'air, cette solution se colore rapidement en jaune, puis en jaune rougeâtre.

En même temps, la solution acquiert un pouvoir colorant plus grand, mais, par évaporation, elle fournit plus difficilement des cristaux de brésiline.

La brésiline, à l'état de pureté, se dissout dans une solution de soude très étendue avec une coloration carmin très intense. La coloration disparaît en présence d'agents réducteurs, la poudre de zinc, par exemple. Cette solution incolore pourrait servir à caractériser, si besoin était, des traces d'oxygène, car elle l'absorbe très rapidement en se colorant à nouveau en carmin. L'altération des solutions de brésiline, solutions aqueuses entre autres, paraît avoir attiré l'attention des premiers chimistes qui lui ont consacré quelques heures d'étude ; et il semble que, pendant longtemps aussi, l'histoire de la brésiline, et celle de son produit d'oxydation, la brésiléine, a marché côte à côte avec celle de l'hématoxyline et de l'hématéine, le principe colorant du bois bleu. Dès le début, on a cherché une analogie entre ces composés. Bolley et

Greiff [1] qui, les premiers, effectuèrent des analyses soignées de la brésiline, lui attribuèrent la formule $C^{22}H^{20}O^7$. Ils envisagèrent alors ce composé comme se différenciant de l'hématoxyline par les éléments d'une molécule de phénol en plus

$$C^{22}H^{20}O^7 = \underset{\text{Hématoxyline}}{C^{26}H^{14}O^6} + C^6H^6O$$

Quant au produit d'oxydation, il se forme avec une très grande rapidité en solution ammoniacale au contact de l'air, et la présence de l'azote dans sa molécule fut signalée par Bénédikt [2]. Ce chimiste, en oxydant en solution alcoolique la brésiline par une petite quantité de peroxyde d'azote dissout dans l'acide azotique, obtint une substance qui, séchée à 125°, renfermait 1,4 °/₀ d'azote environ et à laquelle il attribua la formule $C^{22}H^{17}O^7Az$.

La question n'avança véritablement qu'avec les travaux de Liebermann et Burg [3] parus en 1876. Admettant, pour l'hématoxyline, la formule de Reim [4] $C^{16}H^{14}O^6$, ils furent sans doute frappés de ce fait que les résultats des analyses

(1) *Schweiz. Polytech. Zeitsch.*, t. LXVI, p. 225.
(2) *Annales de Liebig*, t. CLXXVIII, p. 92.
(3) *Berichte*, t. IX, p. 1883.
(4) *Berichte*, t. IV, p. 329.

de la brésiline s'accordent non seulement avec la formule $C^{22}H^{20}O^{7}$, mais qu'ils sont très voisins de ceux requis par la formule $C^{16}H^{14}O^{5}$. Cette formule, qui ne se différencie que par un atome d'oxygène en moins de celle de l'hématoxyline, dut évidemment séduire le célèbre chimiste allemand, car il s'efforça de la démontrer par de nombreuses expériences, entre autres par l'étude des dérivés de substitution.

Il a été suivi de près dans la même voie par de nombreux chimistes parmi lesquels nous devons citer Dralle, Wiedemann, Schall, Kostanecki, Feuerstein, Herzig, Gilbody, A. G. Perkin, Hummel, Buckha et Erck (1).

Sans nous astreindre à suivre l'ordre bibliographique, nous allons passer en revue les différentes propriétés de la brésiline.

Propriétés de la brésiline. — La brésiline cristallisée de l'alcool aqueux contient toujours de l'eau d'hydratation. Lorsque la solution est concentrée, on obtient des cristaux d'apparence rhombique d'une grande limpidité, quelquefois

(1) Voir *Berichte* **15**, 2343; **17**. 594, 582, 375, 528; **18**. 1138; **20**, 3365; **23**, 1433; **21**, 3017; **22**, 1559; **25**, 19; **27**, 528; **32**. 1024; *Chemisches Central-Blatt*, 1899. I, 750; *Monatshefte für Chemie*. **14**, 56; **15**. 139; **16**, 913; **29**. 741.

colorés en jaune ambré. Ces cristaux répondent à la formule $C^{16}H^{14}O^{5} + H^{2}O$ et perdent toute leur eau à 130° après un temps suffisamment long. Lorsque les solutions sont, au contraire étendues, on obtient de petites aiguilles blanches, d'aspect soyeux, renfermant 1 molécule et demie d'eau de cristallisation.

Les cristaux compacts se formeraient, d'après Bolley [1], par cristallisation de la brésiline dans l'alcool absolu. Il paraît cependant bien probable qu'ils contiennent de l'eau de cristallisation.

Chauffés pendant quelque temps à 100°, les cristaux $C^{16}H^{14}O^{5} + 1{,}5\ H^{2}O$ perdent une demi-molécule d'eau et deviennent anhydres vers 125-130°.

La formule $C^{16}H^{14}O^{5}$ s'accorde bien avec les produits de substitution qu'est susceptible de fournir la brésiline. Celle-ci, en effet, renferme un certain nombre de groupes OH, quatre très vraisemblablement et, par suite, elle est susceptible :

1° *De donner des sels.* — Le seul signalé paraît être le sel de plomb obtenu sous forme de précipité blanc ou de fines aiguilles incolores lorsqu'on traite une solution aqueuse de brésiline par l'acétate de plomb. C'est un sel

(1) *Schweiz. polytech. Zeitschr.* (1864), 267.

diplombique de formule $C^{16}H^{12}PbO^{5} + H^{2}O$, perdant son eau vers 130° en subissant une altération déjà profonde traduite par un brunissement de la masse.

Les sels alcalins n'ont pu être préparés par suite de leur instabilité et de leur transformation presque instantanée au contact de l'air en composés plus oxydés (sels de brésiléine par exemple).

2° *De donner des dérivés acétylés.* — Ceux-ci se forment très régulièrement par l'action de l'anhydride acétique. Suivant qu'on prolonge plus ou moins l'attaque et qu'on opère à température plus ou moins élevée, on obtient, soit un dérivé triacétylé fondant à 105-107°, soit un composé tétracétylé fondant à 149-151°.

La formation d'un dérivé tétracétylé détermine nettement l'existence dans la molécule de la brésiline de 4 groupes OH. On arrive au même résultat par l'étude des éthers méthyliques et autres.

3° *De donner des éthers.* — Ceux-ci ont surtout été étudiés par Schalle et Dralle (1). Lorsqu'ils renferment des OH libres, ceux-ci réagissent avec

(1) Voir les mémoires de ces deux savants dans les *Berichte*, t. XVII, 375 ; t. XXI, 3017 ; t. XXII, 1559 ; t. XXV, 19 ; t. XXVII, 528.

l'anhydride acétique à la manière habituelle. C'est ainsi qu'en mélangeant une solution de 100 grammes de brésiline dans l'alcool à 98° avec une solution d'alcoolate de sodium renfermant $30^{gr},26$ de sodium métallique et ajoutant 207 grammes d'iodure de méthyle, on obtient, après 40 à 50 heures de chauffe à 60–70°, un mélange d'éther di et triméthylique. Pour les séparer, on jette le mélange dans 5 à 6 litres d'eau, puis le précipité formé est dissous dans l'éther. Il suffit alors d'agiter cette solution avec un peu de soude caustique pour extraire l'éther diméthylique, tandis que la solution éthérée retient l'éther triméthylique.

Ce dernier forme des prismes monocliniques fondant à 138-139°. L'acide azotique de concentration ($d = 1,2$) donne une coloration rouge bleu, puis vert olive. Fondu, cet éther ne se solidifie plus qu'à 82-86°. Cette modification est amorphe et se transforme dans la variété cristallisée, soit après un certain temps, soit qu'on la chauffe à nouveau vers 89°.

Le même phénomène se retrouve avec le dérivé tétraméthylé qu'on obtient facilement en chauffant le précédent avec du sodium et de l'iodure de méthyle en présence de benzène. Les petites lamelles ainsi obtenues fondent à 137-

139°, mais, par refroidissement, on obtient un corps amorphe fondant à 66-69° et reprenant l'état cristallin lorsqu'on le chauffe à 78°.

On obtient d'une façon semblable l'éther mixte $CH^3O.C^{16}H^{10}O(OC^2H^5)^3$ en faisant bouillir ensemble un mélange d'éther triméthylique, d'iodure d'éthyle et de petites quantités de potasse. Il fond à 149°.

Action des halogènes. — L'action des halogènes est des plus intéressantes, car ceux-ci peuvent réagir de deux façons bien différentes et donner naissance à des phénomènes de substitution ou d'oxydation. A froid, on obtient en général des dérivés de substitution, tandis qu'à chaud, il y a en même temps oxydation et, par suite, formation de dérivés bromés de la brésiléine (voir plus loin).

La bromuration se fait très régulièrement et suivant les proportions entre les corps réagissants, on obtient les dérivés di, tri et tétrabromés. La dibromobrésiline forme des lamelles solubles dans l'eau, fondant à 170-180° en un liquide rouge rubis. Elle cristallise avec $2H^2O$. Le dérivé tribromé, au contraire, cristallise anhydre de sa solution alcoolique. Il est insoluble dans l'eau et se dissout dans les alcalis avec une coloration violette. Sous l'action de la

chaleur, vers 200°, il brunit fortement, mais ne fond pas. La tétrabromobrésiline, préparée par Buchka et Erck, constitue de fines aiguilles colorées en rouge. Pour obtenir le dérivé monobromé, il faut recourir à une méthode indirecte et saponifier les éthers monobromés de la brésiline (1).

Ceux-ci s'obtiennent du reste avec la plus grande facilité, par addition de brome en solution acétique aux éthers. C'est la méthode générale qui a servi à Schall et Dralle à préparer les nombreux représentants de cette classe de corps. Tels sont, par exemple, la monobromobrésiline tétraméthylique, la dibromobrésiline tétraméthylique fondant respectivement à 180-181° et à 215°.

Comme la brésiline contient 4 groupes OH, tous les dérivés précédents renfermant des groupes oxhydriles libres sont susceptibles de réagir avec l'anhydride acétique en donnant de nouveaux composés tels que le dérivé mono-

---

(1) Quant aux dérivés chlorés correspondants, leur étude est encore à faire. La seule indication qu'on ait à ce sujet est celle de Liebermann et Burg qui signalèrent la formation d'un dérivé amorphe de formule $C^{16}H^{12}Cl^{2}O^{5}$ dans l'attaque de la brésiline par l'eau de chlore.

acétique de la brésiline triméthylique qui fond à 172-173° et partage, avec l'éther triméthylique, la propriété de se transformer en une variété isomérique amorphe fondant à 80 90°, le dérivé diacétylé de l'éther diméthylique fondant à 90-91°, la monobromobrésiline tétracétylée fondant à 203-204°, etc.

Les seuls dérivés de cette série présentant quelque intérêt sont les dérivés acétylés de la tribromobrésiline. Ceux-ci sont, en effet, susceptibles d'exister sous deux formes différentes. Le dérivé tétracétylé préparé par Buchka et Erck, par l'action de la vapeur de brome sur la tétracétylbrésiline, forme de petites aiguilles blanches s'oxydant facilement à l'air et fusibles à 145-147°. Par un traitement à la potasse, l'éther est saponifié et on obtient une dissolution violette de tribromobrésiline.

Le dérivé tétracétylé de Schall et Dralle préparé par l'action prolongée de l'anhydride acétique et de l'acétate de sodium sur la tribromobrésiline est très peu soluble dans l'alcool et ne fond qu'à température élevée, vers 263°, se distinguant, par suite, très nettement du précédent.

Action des réducteurs sur la brésiline. — L'action des réducteurs sur la brésiline n'a pas été l'objet de travaux suffisants pour appor-

ter quelque lumière sur la constitution de cet intéressant composé. Toutefois elle a conduit à la découverte d'un corps bien défini, de formule $C^{16}H^{14}O^{4}$ auquel on a donné le nom de brésinol. D'après Wiedemann (*loc. cit.*), on l'obtient en chauffant plusieurs heures la brésiline avec du phosphore rouge et de l'acide iodhydrique de densité 1,5. Suivant ce chimiste, ce corps constitue une poudre d'un brun foncé, amorphe, peu soluble dans l'eau, l'éther et les acides étendus, insoluble dans le chloroforme et dans le benzène, soluble dans l'alcool et dans les alcalis.

En faisant usage d'acide iodhydrique plus concentré ($d = 1,9$), on obtient toujours, d'après Wiedemann, un composé de réduction plus avancé, correspondant à la formule $C^{16}H^{26}O^{3}$. Ce corps amorphe, mal défini, représente très vraisemblablement un produit intermédiaire, car si l'on pousse plus loin la réduction, on obtient des hydrocarbures encore peu connus.

La réduction du brésinol entre autres, par la poudre de zinc donne un hydrocarbure bien cristallisé et paraissant avoir pour formule brute $C^{16}H^{14}$ ou $C^{16}H^{16}$.

Des hydrocarbures plus simples, je veux dire de poids moléculaire moindre, peuvent être, du reste, obtenus avec la plus grande facilité en

effectuant la réduction de la brésiline par le phosphore rouge et l'acide iodhydrique. Il suffit d'employer un grand excès d'acide iodhydrique de densité élevée et d'opérer à haute température. Schall a pu obtenir, par exemple, en chauffant vers 200°, un mélange de 2 grammes brésiline, 2 grammes phosphore rouge et 20 grammes acide iodhydrique des produits huileux consistant en carbures à points de fusion élevé. Des fractionnements opérés par distillation lui ont donné :

Pour les parties bouillant entre :

155-165°,	les formules	C^9H^{16}
170-175°	//	$C^{10}H^{18}$
180-185°	//	$C^{11}H^{20}$

Il paraît presque évident que de tels composés proviennent d'une destruction complète de la molécule de la brésiline et, par suite, on ne saurait déduire de leur étude quelques conclusions sur la constitution de la matière colorante.

Action des oxydants. — Si l'on excepte les réactions oxydantes qui donnent naissance à la brésiléine ou à ses dérivés, les produits d'oxydation de la brésiline sont encore mal connus. Comme ceux-ci paraissent appartenir à des séries tout à fait différentes, nous indiquerons, dans le tableau ci-dessous, les différents corpsou

séries de corps obtenus de façon à jeter un peu de lumière sur la marche que nous nous proposons de suivre pour les étudier :

Point de départ	I	II
Brésiline $C^{16}H^{14}O^{5}$	Brésiléine $C^{16}H^{12}O^{5}$	Brésilone $C^{16}H^{12}O^{6}$
III	IV	V
Déhydrobrésiline $C^{16}H^{10}O^{5}$	Composés du type $C^{9}H^{6}O^{4}$	Produits d'oxydation résultant d'une destruction plus complète de la molécule.

Produits d'oxydation de la série de la brésiléine. — Obtenus par l'emploi d'oxydants faibles, tels que l'air atmosphérique, l'acide nitrique très étendu, l'acide nitreux en solution étendue et acétique, le brome, l'iode, etc.

Produits d'oxydation de la série de la déhydrobrésiline et de la brésilone. — Résultent de l'attaque de la brésiline par l'acide chromique.

Produits d'oxydation du type $C^9H^6O^4$. — S'obtiennent par décomposition des solutions de brésiléine par un courant d'air en présence d'alcali caustique.

Quant aux *produits de décomposition de la brésiline,* ils sont, comme nous le verrons dans la suite, assez variables, quoique, dans une certaine limite, ils soient susceptibles de fournir des indications précieuses sur la constitution des corps de ce groupe.

I. BRÉSILÉINE

Préparation : 1° *Au moyen de la solution d'iode.* — On dissout 3 parties de brésiline dans 300 parties d'eau chaude, puis on ajoute une solution contenant 2 parties d'iode dissout dans 20 parties d'alcool. La brésiléine se précipite en paillettes miroitantes grises ou argentées.

2° *Au moyen de l'acide azotique étendu.* — On dissout 10 grammes de brésiline dans la plus petite quantité d'alcool possible, puis on ajoute 400 grammes d'éther et 5 grammes d'acide azotique concentré. On abandonne au repos un jour et demi, après quoi on distille les $\frac{2}{3}$ de

l'éther. La liqueur laisse déposer par évaporation spontanée de nombreux cristaux qu'on lave à l'eau froide, puis à l'alcool bouillant.

3° *Au moyen du nitrite de soude.* — On fait une solution acétique de brésiline à 30 %, on y ajoute de la glace, puis la quantité équimoléculaire de nitrite de soude pulvérisé. Après quelques heures, il se forme des cristaux qu'on recueille et purifie par un lavage à l'eau suivi d'un lavage à l'acide acétique.

Propriétés.—La brésiléine, à l'état de pureté, forme des tables rhombiques brun rougeâtre douées d'un éclat argentin, se dissolvant très mal dans l'eau froide et un peu mieux à chaud. Les dissolutions sont faiblement teintées en rose et possèdent une fluorescence orangée. Les cristaux renferment $C^{16}H^{14}O^{5} + H^{2}O$.

Les alcalis la dissolvent facilement. Les solutions, d'un beau rouge, virent lentement au brun au contact de l'air.

Comme la brésiline, la brésiléine contient quatre groupes OH, car elle est susceptible de de donner un dérivé tétraméthylé $C^{16}H^{8}O(OCH^{3})^{4}$ préparé par Schall et Drall. C'est une substance amorphe, mal définie du reste, commençant à entrer en fusion vers 60° et qui n'est pas encore

complètement fondue à 102-103°. Quoi qu'il en soit, l'existence de 4 groupes OH ne peut être mise en doute, car les brésilines bromées réagissent avec l'anhydride acétique pour donner naissance à des dérivés renfermant 4 groupes acétyles.

Les brésilines bromées se forment lorsqu'on traite la brésiline par le brome. La réaction se passe en deux temps : dans la première, il y a oxydation, et transformation de la brésiline en brésiléine, dans la seconde, il y a bromuration. Ces dérivés bromés sont intéressants et se différencient nettement des composés de la brésiline, en ce sens que le brome est faiblement fixé à la molécule, et susceptible d'être éliminé plus ou moins complètement par un traitement à l'ammoniaque faible. La liste des composés ainsi préparés est résumée ci-dessous :

Dérivé tétrabromé $C^{16}H^{8}Br^{4}O^{5} + 1,5\ C^{2}H^{4}O^{2}$ perd, par traitement à AzH^{3}, 1 atome de Br.

Dérivé hexabromé $C^{16}H^{6}Br^{6}O^{5} + 2\ C^{2}H^{4}O^{2}$ perd, par traitement à AzH^{3}, 3 atomes de Br.

Dérivé octobromé $C^{16}H^{4}Br^{8}O^{5} + 2\ C^{2}H^{4}O^{2}$ perd, par traitement à AzH^{3}, 4 atomes de Br.

Dérivé nonobromé $C^{16}H^{3}Br^{9}O^{5} + C^{2}H^{4}O^{2}$ perd, par traitement à AzH^{3}, 5 atomes de Br.

Tous ces corps sont bien cristallisées et se préparent tous de la même façon : action du

brome en solution acétique sur la brésiline. L'acide bromhydrique qui prend naissance pendant l'oxydation est susceptible de réagir sur le dérivé bromé formé en donnant des bromhydrates. C'est ainsi que Schall et Dralle envisagent le composé $C^{16}H^{5}Br^{9}O^{5}$ comme représentant un bromhydrate du dérivé octobromé $C^{16}H^{4}B^{8}O^{5}$–HBr.

Comme on le voit, ces dérivés sont caractérisés par ce fait qu'ils cristallisent tous avec de l'acide acétique.

Ils abandonnent une partie de leur brome, non seulement par traitement ammoniaque, mais souvent par un lavage à l'eau. Afin de mettre bien en évidence les propriétés des divers atomes de brome, on convient de les désigner sous le nom de bromure de brésiléine bromée. On aurait ainsi : monobromure de brésiléine tribromée (cristaux orangés), tribromure de brésiléine tribromée (cristaux rouge brun décomposables à 170-180°), tétrabromure de brésiléine tétrabromée (cristaux rouge vif), bromhydrate de tétrabromure de brésiléine tétrabromée.

Sous l'action des réducteurs, ces composés abandonnent une partie de leur brome et donne naissance aux termes inférieurs de la série. C'est

ainsi que la réduction de l'octobromobrésiléine conduit à la tribromobrésiléine $C^{16}H^{9}Br^{3}O^{4}$, $H^{2}O$ dont tout le brome résiste alors au traitement à l'ammoniaque. Cette réduction s'opère bien, surtout en présence de zinc et d'anhydride acétique. Dans ce cas, les dérivés bromés primitivement formés réagissent à la façon habituelle avec l'anhydride acétique et l'on obtient des dérivés acétylés; tels sont, par exemple, les dibromobrésiléines mono, di, tri et tétracétylées, composés d'une couleur brune cristallisée avec une certaine quantité d'eau, et la tétracétyltribromobrésiléine qui est tout à fait analogue.

Le remplacement direct de l'hydrogène des groupe OH de la brésiléine par des groupes acétyl ne paraît pas avoir été effectué d'une façon satisfaisante. Cependant on obtient un dérivé triacétylé en chauffant la brésiléine avec de l'anhydride acétique en présence de zinc en poudre et d'une trace de chlorure de zinc. L'acétylation ne paraît pas accompagnée de phénomènes de réduction, car le même produit s'obtient lorsqu'on chauffe à 130° un mélange de brésiléine et de chlorure d'acétyle. Ce produit qui fond à 203-207° et cristallise avec 2 molécules d'acide acétique, ne semble pas réagir

à nouveau avec l'anhydride acétique et, par suite, fournir de dérivé tétracétylé.

Action des acides. Isobrésiléine. — La brésiléine se combine aux acides sulfurique, chlorhydrique et bromhydrique avec élimination d'eau. Si, par exemple, on ajoute de la brésiléine à de l'acide sulfurique concentré et froid, celle-ci se dissout peu à peu en donnant une solution orangé sombre qui, par dilution, présente une fluorescence vert olive très marquée. En l'abandonnant au repos, elle laisse bientôt déposer de petites aiguilles rhombiques d'un jaune brillant. En jetant la solution sulfurique concentrée dans un grand excès d'eau, on obtient un précipité orangé amorphe. En ajoutant à la liqueur une petite quantité d'acide acétique chaud, ce précipité se transforme, par une agitation convenable, en petits cristaux identiques aux précédents. Après un lavage à l'acide acétique, elles fournissent à l'analyse des nombres concordants avec la formule brute $C^{16}H^{12}O^{8}S$. Ce nouveau composé, pour lequel Hummel et Perkin ont proposé le nom de sulfate d'isobrésiléine, se formerait d'après l'équation

$$C^{16}H^{12}O^{5} + SO^{4}H^{2} = \left.\begin{matrix} H \\ C^{16}H^{11}O^{4} \end{matrix}\right\rangle SO^{4} + H^{2}O.$$

Ce sulfate est peu soluble dans l'acide acétique, mais se dissout avec la plus grande facilité dans les alcalis. La solution ammoniacale offre une riche couleur carmin presque identique à celle observée dans les mêmes circonstances avec la brésiléine. La solution dans les lessives de soude est un peu plus bleue. Toutes deux sont rapidement oxydées au contact de l'air et virent au brun.

Mis en présence d'alcool, les cristaux de sulfate d'isobrésiléine deviennent rouge écarlate clair en même temps que la liqueur se charge en acide sulfurique. Les cristaux rouges ainsi formés sont difficilement solubles dans l'eau, l'alcool et l'acide acétique, ils représentent une nouvelle combinaison, une sorte de sulfate basique de formule

$$C^{16}H^{12}O^{5} + 2\left(\begin{matrix} & H \\ C^{16}H^{11}O^{4} & \end{matrix} \Big> SO^{4}\right).$$

Ces combinaisons, comme la brésiléine elle-même, teignent fortement les mordants, mais les teintes obtenues sont différentes et se rapprochent de celles obtenues avec la garancine.

En chauffant la brésiléine en tubes scellés à 100° avec des hydracides (HCl, HBr) concentrés, on obtient des combinaisons tout à fait analogues. Le chlorhydrate $C^{16}H^{11}O^{4}Cl$ se dissout facile-

ment dans l'eau avec mise en liberté d'acide chlorhydrique. La solution, d'abord colorée en rouge, vire lentement au jaune orangé. Ses solutions alcalines sont légèrement fluorescentes (verdâtre). Le bromhydrate rappelle par sa couleur la lumière transmise par les cristaux de bichromate de potasse.

Ces composés sont intéressants pour la discussion de la formule de constitution de la brésiline et de la brésiléine, car elles mettent en évidence l'existence d'un groupe OH totalement différent des autres.

II-III. DÉRIVÉS DE LA BRÉSILONE ET DE LA DÉHYDROBRÉSILINE

Les composés de ce type ont été étudiés par Perkin et Gilbody [1].

Triméthylbrésilone. — Obtenu par oxydation de la triméthylbrésiline par l'acide chromique [2].

Il correspond à la formule $OH.C^{16}H^{8}O^{2}.(OMe)^{3}$

---

(1) *Proc. Chem. Soc.*, 1889, p. 27-29.

(2) En même temps que la triméthylbrésilone prennent naissance des composés suivants :

a) Substance cristalline incolore fondant à 183° ; *b*) un

et cristallise en aiguilles couleur paille fondant à 191°. A température un peu plus élevée, il se transforme par perte d'une molécule d'eau en *déhydrotriméthylbrésiline* $OH.C^{16}H^{6}O.(OMe)^{3}$. Ce composé est incolore et fond à 198°. Lorsqu'on le traite par l'anhydride acétique, il donne un dérivé acétylé qui est probablement identique au dérivé fondant à 174-176° obtenu par Herzig (1) en oxydant l'acétyltriméthylbrésiline et désigné par lui sous le nom *triméthyldéhydrobrésiline acétylée.* L'acide nitrique oxyde la triméthylbrésilone en donnant de l'acide nitroparaméthoxysalicylique fondant à 232° et une substance de formule probable $C^{11}H^{8}O^{5}.(OMe)^{3}$. Par traitement avec la phénylhydrazine, la triméthylbrésilone est réduite en donnant un composé de formule $C^{19}H^{18}O^{4}$ fondant à 173° et soluble en orangé ou en pourpre dans les acides minéraux concentrés (2).

---

composé cristallin de formule $C^{9}H^{10}O^{5}$ fondant à 210°; *c*) une substance de nature lactonique $C^{15}H^{16}O^{6}$. Cette lactone est intéressante car, par le permanganate, elle se convertit en un acide dibasique $C^{10}H^{10}O^{2}(CO^{2}H)^{2}$ fondant à 200-203° avec décomposition. Cet acide chauffé à 160° avec HCl perd CO^{2} et donne des prismes fondant à 104° constitués par de la pyrocatéchine.

(1) *Monatsh. für Ch.* XIX, 76, XV, 139, XVI, 913.

(2) *Berichte*, **32**, 1024.

Tétraméthyldéhydrobrésiline de Herzig. — Ce composé a été obtenu par Herzig en méthylant de la triméthyldéhydrobrésiline préparée par oxydation chromique de la triméthylbrésiline et, par suite, il est très vraisemblablement identique avec la triméthylbrésilone de Perkin.

Cette tétraméthyldéhydrobrésiline est mélangé avec un composé tout à fait analogue, probablement un isomère de position.

Tous ces composés sont, du reste, solubles dans les alcalis à la manière de la brésiline et mettent bien en lumière la faculté que possède la brésiline *de perdre par oxydation 4 atomes d'hydrogène.*

IV. DÉRIVÉ $C^9H^6O^4$

Ce composé a fait tout récemment l'objet d'une étude approfondie de Feuerstein et Kostanecki.

Découvert par Schall en 1888, il peut être préparé facilement par l'action de l'air sur une dissolution alcaline de brésiline. Il forme des aiguilles très réfringentes fondant à 271° avec décomposition. Il se dissout difficilement dans l'éther, beaucoup mieux dans l'alcool et l'eau.

Ce composé donne un sel de plomb $C^9H^6O^4$. $PbO + H^2O$ et un éther diméthylique soluble dans l'alcool et l'acide acétique. Cet éther fond à 169-170° et donne par oxydation (MnO^4K), l'acide p-méthoxysalicylique. Lorsqu'on le traite par l'alcoolate de sodium, il réagit très nettement : il se forme de l'acide formique et l'éther diméthylique du fisétol, produits qu'on obtient régulièrement dans la décomposition des dérivés du groupe de la flavone (voir, par exemple, décomposition de la fisétine) (1).

Par l'action de l'acide acétique à 50 %, on obtient un dérivé diacétylé fondant à 148-149°. Le chlorure de benzoyle fournit un dérivé dibenzoylé fondant à 205-206°.

Le brome réagit énergiquement en solution acétique ; on obtient un dérivé dibromé $C^9H^4O^4Br^2$ fondant à 235° en même temps qu'une petite quantité du composé $C^9H^6O^4$, 2HBr plus soluble dans l'acide acétique que le précédent.

En poussant la bromuration plus loin, on peut obtenir un dérivé tribromé fondant vers 257°.

---

(1) V. Thomas. — *Les Matières colorantes naturelles*, p. 137-139.

V. DÉCOMPOSITION DIVERSES DE LA BRÉSILINE PAR OXYDATION

Oxydation prolongée à l'air : acide β-résorcylique (o. p. dioxybenzoïque).

Potasse fondante : Résorcine, acide acétique, acide formique, acide oxalique.

Soude (Herzig) : formation d'acide protocatéchique.

Permanganate en solution de concentrations diverses :

1° Acide fondant à 129°,5 de formule $C^{10}H^{8}O^{3}.(OCH^{3}).CO^{2}H$ monobasique de constitution probable

$CH^{3}O$; $O - CH - CH^{2}CO^{2}H$; $CH\ (OH)$; CO

2° Acide dibasique $C^{10}H^{10}O^{6}$ fondant à 175°. Cet acide chauffé à 200° avec de l'eau, perd CO^{2} en donnant un nouvel acide monobasique, fondant à 119° et qui est identique avec le composé $C^{6}H^{4}\ (OCH^{3})\ (O.CH^{2}CO^{2}H)$ préparé synthétiquement par condensation de la méthylrésorcine avec le bromoacétate d'éthyle en présence d'al-

coolate de sodium et saponification de l'éther éthylique ainsi formé. Comme la brésiline conduit aussi par l'action de l'acide nitrique (oxydation à l'état de triméthylbrésilone et action de AzO^3H sur cette dernière) à l'acide paraméthoxysalicylique, l'acide $C^{10}H^{10}O^6$ a vraisemblablement pour formule

CH^3O — $O.CH^2 — CO^2H$ — CO^2H

3° Un acide dibasique $C^{19}H^{18}O^9$ fondant à 208°, dédoublable par la fusion alcaline en une substance soluble dans l'eau et donnant les réactions du noyau pyrocatéchique.

4° Un acide peu soluble dans l'eau, fondant à 214-215° avec décomposition. La potasse fondue permet d'y déceler l'existence d'un noyau pyrocatéchique.

5° De l'acide métahémipinique.

Chlorate et acide chlorhydrique : acide isotrichloroglycérique.

VI. CONSTITUTION DE LA BRÉSILINE

La constitution de la brésiline ne peut encore être déduite d'une façon indiscutable des faits expérimentaux qui se sont accumulés si rapide-

ment durant ces dernières années. Toutefois, grâce à l'étude approfondie du composé $C^9H^6O^4$, la question a fait récemment un grand pas en avant. Ce produit, comme nous l'avons vu, ou plutôt son éther diméthylique, se dédouble par hydratation en éther diméthylique du fisétol et acide formique, c'est-à-dire en

$CO - CH^2 (O.CH^3)$

CH^3O et $H. CO^2H$

OH

Il en résulte, pour l'éther diméthylique du composé $C^9H^6O^4$, la composition

$— CO — CH^2(OCH^3)$

CH^3O

OH O $=$

CH

OH

$CO — C.OCH^3$

$||$

$= CH^3O$ CH $+ 2H^2O.$

O

La brésiline doit donc contenir ce groupement

atomique. C'est cette partie de la molécule qui fournit la résorcine dans la décomposition par la potasse fondue ainsi que l'acide acétique, l'acide formique, l'acide oxalique, suivant que la rupture de la chaîne se fait à un maillon ou à un autre :

H O

CO — COH

O

OH — O — CH H^2

H

$= $ OH OH $+ CO^2 + CH^3.CO^2H$

OH

— CO — COH OH

OH — O — CH H^2

H

$$= \text{OH} \quad \text{CO}^2\text{H} \quad \text{OH} + \text{CO}^2\text{H.CH}^3$$

H OH

CO — C(OH) O

‖

OH — O — CH H²

$$= \text{OH} \quad \text{OCH}^3 + \text{CO}^2\text{H.CO}^2\text{H}$$

Dans ce dernier cas, l'éther méthylique est saponifié et transformé en résorcine.

Dans les produits de décomposition, on rencontre aussi de l'acide protocatéchique. Il est probable que cet acide provient du reste de la molécule de la brésiline qui, par suite, serait du type :

COH²

OH

OH

Il reste à savoir comment se fait la soudure de ces deux noyaux. Kostanecki et Feuerstein admettent, comme c'est du reste très probable, que le groupe protocatéchique s'unit à l'aide de

la chaîne grasse au groupe CO du corps $C^9H^6O^4$, celui-ci étant lui-même produit par oxydation au moment de la scission de la molécule de la brésiline. On aurait donc pour celle-ci la formule de constitution :

OH — O — CH
— CH — C(OH)
CH²
OH
OH

Par oxydation, il y aurait élimination de deux atomes d'hydrogène et formation de brésiléine en même temps que se créerait une double liaison. Cette double liaison serait la cause de la coloration. Celle-ci peut se créer, du reste, de deux façons différentes, comme le montrent les schémas suivants :

O = — O — CH
= C — C.(OH)
(I) CH²
OH
OH

ou

```
OH/‾‾‾\— O — CH²
  |     |      |
   \___/— C — CO
          ||
(II)      CH
        /‾‾‾\
       |     |
        \___/OH
          OH
```

La première formule paraît inadmissible. Celle-ci ferait, en effet, de la brésiléine un composé oxyquinonique. Or, les oxyquinones ne donnent pas de combinaisons acétylées, tandis que la brésiléine se comporte tout différemment ; reste donc la formule II. Le pouvoir colorant serait dû ici à la présence de la chaîne CO — C = CH. On sait que ce complexe donne des matières colorantes orangées ; mais ici, par suite du groupement méthylénique voisin, la coloration pourrait peut-être virer au rouge. Quoiqu'il en soit, les formules précédentes sont d'accord avec la plupart des faits. Toutefois, la formation d'acide métahémipinique paraît un peu difficile à expliquer. Perkin, se basant sur la formation de cet acide, suppose que la soudure des deux parties de la molécule de la brésiléine se

fait différemment et admet pour celle-ci la formule

O, CH^2
OH, CH, OH
CH
CH, OH
CH(OH)

Cette formule paraît, à l'heure actuelle, en contradiction avec certains faits expérimentaux. Du reste, des polémiques sont actuellement engagées entre les chimistes qui ont le plus contribué à éclaircir le problème, je veux dire entre MM. Perkin, Kostanecki et Herzig.

CHAPITRE III

—

HÉMATOXYLINE ET HÉMATÉINE

HÉMATOXYLINE

Sous le nom d'hématoxyline, on désigne une matière cristalline incolore qu'on retire du bois de Campêche. Celle-ci, par oxydation, engendre la matière colorante, l'hématéine, qui fait utiliser ce bois pour la préparation des étoffes colorées.

L'usage du campêche, en teinture, tout comme celui du bois de Brésil, remonte à plusieurs siècles, mais les données relatives au principe colorant qu'il contient, sont beaucoup plus récentes.

Chevreul (1) et Erdmann (2) retirèrent les premiers l'hématoxyline du bois de Campêche en épuisant par des solvants appropriés, soit le bois

(1) *Ann. de Chim. et de Phys.* [2], **82**, 53, 126.

(2) *Ann. der Chem. und Pharm.*, **44**, 292 ; *Journn. für prakt. Chemie*, **26**, 193 ; **36**, 205 ; **75**, 318.

lui-même, soit des extraits secs ou liquides. Chevreul traite l'extrait sec aqueux par de l'alcool. Erdmann, au contraire, part directement du bois ou de son extrait aqueux liquide mélangé à beaucoup de sable et les épuise par de l'éther. La solution ainsi obtenue est évaporée à consistance sirupeuse et diluée avec de l'eau. Au bout de plusieurs jours, l'hématoxyline se dépose bien cristallisée.

Au fond des tonneaux où l'on conserve de l'extrait liquide de Campêche, on trouve souvent de grands cristaux d'hématoxyline, cristaux prismatiques, jaune clair à l'intérieur, mais toujours oxydés à la surface, en général colorés en brun. Ils appartiennent au système tétragonal et possèdent une saveur sucrée.

Ainsi préparé l'hématoxyline correspond à la formule $C^{16}H^{14}O^{6} + 3H^{2}O$. Elle fond alors entre 100 et 120° en devenant anhydre ; puis, à plus haute température, elle se décompose en laissant un résidu de charbon. Elle n'est pas volatile.

On obtient un hydrate $C^{16}H^{14}O^{6}, H^{2}O$, en laissant refroidir dans un flacon bouché, une solution d'hématoxyline saturée à chaud. L'hydrate se dépose au bout d'un temps assez long en cristaux grenus appartenant au système rhombique.

L'hématoxyline est peu soluble dans l'eau froide, mais se dissout mieux dans l'alcool, l'éther et l'eau bouillante, ainsi que dans les solutions de borax. Elle réduit facilement la liqueur de Fehling et les solutions de sels d'argent. Elle se dissout facilement dans les alcalis en donnant très vraisemblablement des sels alcalins, mais ceux-ci ont une telle instabilité à l'air par suite de la rapidité avec laquelle ils absorbent l'oxygène atmosphérique, qu'ils n'ont pas été isolés. Avec l'eau de baryte, on obtient un sel blanc, mais celui-ci bleuit rapidement, il prend finalement une teinte rouge brun. Les sels ferreux donnent, après un certain temps, un précipité bleu.

Nous suivrons, dans l'exposé des propriétés de l'hématoxyline, le même ordre que pour la brésiline. Les recherches auxquelles ce corps a donné lieu sont fort nombreuses, mais ne sont pas encore terminées (1).

---

(1) Pour la bibliographie, voir Hesse. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, 109 ; Erdmann et Schultz. — *Ann. der Chemie und Pharm.* **216**, 234 ; Rammelsberg. — *Die neuester Forschungen in der krystallographischen Chemie* (1857), 223 ; Rémi. — *Berichte*, **4**, 329 ; Hegler. — *Monit. Scient.*, [4], **2**, 1226 ; Herzig. — *Monatsh. für Chemie*, **15**, 143. **16**, 917. **16**, 906 ; Meyer. — *Berichte*, **12**, 1392 ;

Dérivés acétylés. — L'hématoxyline contient 5 groupes OH. Erdmann et Schultz ont infirmé les travaux de Reim, tendant à faire admettre l'existence dans l'hématoxyline de 6 groupes OH. Ce composé ne fournit par traitement à l'anhydride acétique qu'un dérivé pentacétylé en aiguilles blanches fondant à 165-166°.

Éthers méthyliques. — Le traitement de l'hématoxyline à l'iodure de méthyle fournit à chaud, suivant les conditions de l'expérience, soit un éther tétraméthylique, insoluble dans les alcalis et fondant à 139-140°, soit un éther pentaméthylé très difficilement soluble dans l'alcool en lamelles fondant à 144-147°. L'éther tétraméthylique possédant encore un OH libre réagit avec l'anhydride acétique et dans un dérivé monoacétylé fondant à 178-180° en longues aiguilles blanches.

Oxydée par le permanganate de potasse dans diverses conditions, la tétraméthylhématoxyline fournit : 1° de l'acide métahémipinique ; 2° un acide dibasique $C^{17}H^{18}O^{6}(CO^{2}H)^{2}$, correspondant à l'acide $C^{17}H^{16}O^{5}(CO^{2}H)^{2}$ obtenu avec la triméthylbrésiline ; 3° un acide $C^{11}H^{12}O^{7}$ diba-

Schalle et Drall. — *Berichte*, **20** (336), **21**, 3009 ; Bucka. — *Berichte*, **17**, 723.

sique, contenant deux groupes méthoxy, correspondant à l'acide paraméthoxysalicylique formé avec la brésiline. Il a pour formule

$$CH^3O - C_6H^2(OCH^3)(CO^2H) - O.CH^2 - CO^2H$$

Action des halogènes. — On obtient des produits de substitution en traitant une solution chaude d'hématoxyline dans l'acide acétique par 4 molécules de brome dissous également dans l'acide acétique, on obtient un précipité formé de cristaux rouge foncé, qu'on ne peut faire recristalliser sans les décomposer partiellement. Ils sont solubles dans l'eau et les alcalis. Les dissolutions sont fortement colorées en rouge brun. Les cristaux se décomposent lorsqu'on les chauffe au delà de 120°.

Si la molécule contient des groupes acétylés, on obtient des dérivés plus stables. En opérant en solution acétique, Bucka a obtenu un dérivé monobromé en traitant la pentacétylhématoxyline par 1 molécule de brome. En opérant avec une quantité de brome plus considérable (2 molécules) et en tube scellé à 100-110°, on obtient un dérivé tétrabromé (Dralle).

Le dérivé monobromé forme de fines aiguilles incolores solubles dans le chloroforme, la benzine et l'éther et fondant à 210°. Le composé tétrabromé est fortement coloré en rouge foncé et forme des cristaux qui, chauffés au dessus de 180°, se décomposent sans fondre.

Action des oxydants. — Les oxydants peuvent réagir différemment et donner des corps appartenant à plusieurs séries (voir *Brésiline*) comme il ressort du tableau ci-dessous, tableau dont la ressemblance avec celui que nous avons dressé pour la brésiline est très grande :

Point de départ	I	II
Hématoxyline $C^{16}H^{14}O^{6}$	Dérivés de l'hématéine $C^{16}H^{12}O^{6}$	Dérivés de la déhydro-hématoxyline $C^{16}H^{10}O^{6}$

I. HÉMATÉINE ET DÉRIVÉS

Préparation. — L'hématéine [1] est le produit d'oxydation de l'hématoxyline au contact

[1] Pour la bibliographie, voir *Hématoxyline*. Consulter aussi HALBERSTADT et V. REIS. — *Berichte*, **14**,

de l'air. Pour l'obtenir à l'état de pureté, le mieux est d'opérer suivant les indications de Hummel et A.-G. Perkin. Dans une solution ammoniacale d'hématoxyline, on fait passer un courant d'air. Il se forme rapidement un précipité pourpre foncé consistant en sel ammoniacal. On le filtre et on le traite longtemps à chaud avec une dissolution d'acide acétique. Par refroidissement, on obtient un dépôt d'hématéine qu'on filtre et qu'on traite à plusieurs reprises par l'acide acétique étendu. On obtient finalement de petits cristaux qu'on purifie par des lavages à l'acide acétique et à l'eau.

Propriétés. — Les cristaux ainsi obtenus ont un éclat métallique vert jaunâtre et apparaissent au microscope comme des tables brun rougeâtre de faible épaisseur. Ils sont anhydres et se dissolvent très difficilement dans l'eau, l'alcool, l'éther et l'acide acétique.

Les solutions alcalines d'hématéine sont fortement colorées. La coloration est violet bleuâtre ; avec l'ammoniaque, la coloration est pourpre rougeâtre. Par évaporation de cette solution, on obtient de petits prismes à quatre faces, qui pa-

---

611 ; HUMMEL et PERKIN. — *Berichte*, **15**, 2337 ; BENEDIKT. — *Ann. der Chem. and Pharm.*, **178**, 198 ; BAYER. — *Berichte*, **4**, 457.

raissent correspondre à la formule $C^{16}H^{12}O^{6}.2AzH^{3}$.

Action des acides : Isohématéine. — L'hématéine se dissout bien dans les acides, mais cette dissolution est accompagnée d'une transformation de la molécule d'hématéine.

En dissolvant, par exemple, de l'hématéine dans de l'acide sulfurique concentré, on obtient une solution brun rougeâtre. Cette dissolution est accompagnée d'un dégagement de chaleur notable et l'on peut, après un certain temps, observer la formation de cristaux jaunâtres. Ceux-ci résultent de la combinaison de l'hématéine avec l'acide sulfurique avec élimination d'une molécule d'eau, et, par suite, possèdent la composition $C^{16}H^{11}O^{5} - SO^{4} - H$. Cette combinaison est insoluble dans l'éther, l'alcool, le benzène, un peu soluble dans l'acide acétique, l'ammoniaque, plus soluble dans les lessives alcalines. Par traitement à l'alcool ou à l'eau, une partie de l'acide sulfurique est éliminée et on obtient un nouveau composé qui, d'après Hummel et Perkin correspondrait à la formule $(C^{16}H^{12}O^{6})^{2}.C^{16}H^{11}O^{5} - SO^{4} - H$.

Les hydracides se comportent comme l'acide sulfurique avec l'acide chlorhydrique, de densité 1,195, on obtient, par exemple, une poudre

cristalline noirâtre à reflets métalliques, de composition $C^{16}H^{11}O^{5}Cl$. Ce chlorhydrate est soluble dans l'eau avec décomposition. Il est décomposé aussi par l'acide sulfurique, avec formation de sulfate. L'acide bromhydrique fournit de même un bromhydrate tout à fait comparable à la combinaison chlorée.

Désignation	Hématéine	Isohématéine
Solution dans les alcalis . . .	Violet bleuâtre	Violet rougeâtre
CO^3Na^2. . . .	Pourpre rougeâtre	Pourpre
AzH^3	Pourpre légèrement rougeâtre	Pourpre rougeâtre
$(AzH^4)^2S$ . . .	Presque incolore	Précipité rouge pourpré
Action de l'acétate de plomb.	Précipité violet bleuâtre	Précipité rouge pourpré

Chlorhydrate et bromhydrate réagissent, du reste, avec l'oxyde d'argent hydraté avec séparation de chlorure ou bromure d'argent. La matière colorante est mise en liberté. On obtient ainsi une poudre amorphe à reflets verdâtres, qui ne consistent pas, comme on devrait s'y attendre, en hématéine, mais en un isomère de ce composé, auquel on a donné le nom d'iso-

hématéine. Cette isohématéine tire sur coton avec plus d'intensité que ne le fait l'hématéine. Les nuances obtenues sont différentes. Elle se distingue, du reste, nettement de son isomère comme il résulte du tableau de la page précédente.

II. DÉRIVÉS DE LA DÉHYDROHÉMATOXYLINE

Ces dérivés s'obtiennent par oxydation de l'hématoxyline ou de ses dérivés par l'acide chromique. En traitant, par exemple, le dérivé acétylé de la tétraméthylhématoxyline par la moitié de son poids d'acide chromique en solution acétique, on voit la coloration de la solution virer du violet au vert pur. Il ne se dégage aucune bulle d'acide carbonique, mais par addition d'eau, on obtient des aiguilles d'un blanc gris, qui, après saponification, se dissolvent dans les alcalis. La solution est alors précipitée par un courant d'acide carbonique et le précipité obtenu épuisé par l'éther. On obtient ainsi un composé cristallin, la tétraméthyldéhydrohématoxyline qui se laisse facilement éthérifier par la méthode ordinaire en donnant la pentaméthyldéhydrohématoxyline fondant à 160-163°

de composition $C^{16}H^{5}O(OCH^{3})^{5}$. Par traitement aux agents acétylants, on obtient de même la tétraméthylacétylhématoxyline fondant à 190-192°.

Constitution de l'hématoxyline et de l'hématéine.— Si l'on joint aux propriétés caractéristiques que possèdent l'hématoxyline et la brésiléine et dont nous avons parlé précédemment, celle que présente l'hématoxyline, de se décomposer en présence de potasse fondante, avec formation d'acide pyrogallique et d'acide formique, et par distillation sèche avec formation d'acide pyrogallique et de résorcine, on aura les principales données sur lesquelles on peut s'appuyer pour échafauder la formule de constitution de l'hématoxyline et, par suite, celle de l'hématéine. Perkin lui attribue la formule

```
        OH
OH /  \— O — CH — CH² — /  \ OH
  |    |          \     |    |
   \  /— CH(OH) — CH  — \  / OH
```

Quelle que soit la formule admise pour la brésiline, il est hors de doute que celle de l'hématoxyline doit lui être analogue et dérive d'elle par substitution à un atome d'hydrogène du noyau benzopyrone d'un groupe oxhydrile, comme cela arrive dans la formule proposée par Perkin.

CHAPITRE IV

COLORANTS DIVERS

Dans les chapitres précédents, nous avons étudié avec quelques détails les matières colorantes dont l'histoire est en grande partie élucidée. Dans ce chapitre nous nous proposons de passer rapidement en revue quelques matières colorantes utilisées autrefois en grande quantité et dont quelques-unes sont encore employées, soit en Europe, soit dans les pays d'Extrême-Orient (1), et qui ne paraissent pas se rattacher directement à l'un des groupes précédents.

---

(1) Nous ne nous occuperons pas ici de l'indigo sur lequel tout récemment a paru un volume de l'Encyclopédie des Aide-mémoire. Nous laisserons également de côté les matières colorantes alcaloïdiques, dont la berbérine, le colorant de l'épine-vinette, peut être considéré comme le représentant le plus important.

CYANOMACLURINE $C^{15}H^{12}O^6$.

Préparation. — Le bois de l'*Artocarpus integrifolia*, bien pulvérisé, est épuisé pendant six heures avec 10 fois son poids d'eau bouillante, et l'extrait ainsi obtenu, fortement coloré en brun, est précipité par l'acétate de plomb ; puis, après séparation du précipité, la liqueur filtrée est débarrassée de l'excès de sel de plomb employé par l'acide sulfhydrique et la solution presque incolore évaporée au bain-marie. Lorsque le volume de cette solution a considérablement diminué, on ajoute une grande quantité de sel marin qui précipite des impuretés fortement colorées. La liqueur filtrée est à nouveau épuisée à l'aide d'acétate d'éthyle et l'extrait obtenu évaporé à sec. La cyanomaclurine se dépose au fur et à mesure pendant la concentration. Il reste finalement une pâte semi-solide qu'on essore fortement ; on la purifie par un nouveau traitement à l'acétate d'éthyle, on lave à l'acide acétique étendu, puis au chloroforme.

Propriétés. — Le produit ainsi préparé est en petites aiguilles prismatiques présentant la composition $C^{15}H^{12}O^6$. Il ne fond pas quand on le chauffe, mais charbonne déjà à 200° et se décompose rapidement vers 250°. Il se dissout mal,

même à chaud, dans l'alcool et l'acide acétique. Toutefois il se dépose de ses solutions acétiques, comme du reste de ses solutions aqueuses, au bout de plusieurs jours, en prismes ressemblant à ceux du sucre de canne. La solution aqueuse est colorée en violet par le chlorure ferrique.

Cette cyanomaclurine ne teint pas les mordants, mais, à la façon de la maclurine, elle donne un composé diazoïque $C^{15}H^{10}O^6(Az^2C^6H^5)^2$ doué de propriétés tinctoriales remarquables.

Il teint, en effet, directement la laine et la soie en jaune sur bain faiblement acide, en donnant des teintes tout à fait comparables à celle de la maclurine azobenzène.

Soumise à la fusion alcaline, la cyanomaclurine donne un mélange de crésorcine et d'acide crésorcinique.

La formation de cyanomaclurine azobenzène et la décomposition de la cyanomaclurine en présence des alcalis rapprochent ce corps des composés du groupe de la maclurine et de la gentisine.

GENISTÉINE

A.-G. Perkin (1) a donné le nom de genistéine à l'une des matières colorantes contenues

---

(1) *Chem. Soc.*, 1899, p. 830.

dans le genêt des teinturiers. La genistéine se distingue de la lutéoline qui l'accompagne par sa solubilité plus grande dans l'alcool.

Préparation. — Pour isoler la genistéine, on coupe un kilogramme de genêts en petits morceaux et on les met digérer pendant six heures avec 10 kilogrammes d'eau bouillante. L'extrait est additionné de 10 centimètres cubes d'acide acétique glacial et ensuite d'un excès de solution d'acétate de plomb. Il se produit un précipité visqueux jaune pâle qu'on sépare et qu'on lave à l'eau. La liqueur filtrée A contient la plus grande partie de la genistéine. Le précipité contient un mélange de lutéoline et de genistéine qu'on peut séparer comme il suit : le précipité, délayé avec un peu d'eau, est décomposé à l'ébullition avec de l'acide sulfurique étendu. Le sulfate de plomb formé est séparé et la liqueur filtrée abandonnée au refroidissement. Le précipité qui se produit est alors recueilli et dissous dans un peu d'alcool. La solution alcoolique est additionnée d'éther qui détermine la séparation d'une substance résineuse noirâtre. Celle-ci est séparée et le liquide lavé à l'eau jusqu'à ce que les eaux de lavage soient incolores. A ce moment, la couche d'éther tient en dissolution un mélange de genistéine et de lutéoline ; on éva-

pore à sec et on reprend par l'alcool étendu ; on sépare les deux produits par cristallisation fractionnée.

On arrive au même résultat, beaucoup plus rapidement, en se basant sur la propriété de la lutéoline de donner avec l'acide sulfurique, en présence d'acide acétique, un sulfate très peu soluble. Dans les mêmes conditions, la genistéine ne réagit pas et reste en solution.

Pour extraire la genistéine de la liqueur A, au liquide bouillant, on ajoute de l'ammoniaque ; le précipité obtenu est séparé, lavé à l'eau et décomposé par ébullition avec de l'acide sulfurique étendu. Le liquide séparé du sulfate de plomb est alors traité par l'éther. La solution éthérée est évaporée à sec, puis le résidu traité par l'alcool comme ci-dessus.

Les produits bruts sont enfin dissous dans l'acide acétique bouillant. La genistéine cristallise par refroidissement.

Propriétés. — Après plusieurs cristallisations, la genistéine se présente sous forme de longues aiguilles brillantes et incolores, solubles dans l'alcool chaud et l'acide acétique, presque insoluble dans l'eau. La solution alcoolique donne avec l'acétate basique de plomb, un précipité jaune citron, mais avec le sel neutre, à moins

d'en employer un grand excès, on obtient seulement une légère précipitation. La genistéine se dissout dans les alcalis et, à chaud, dans l'acide sulfurique en donnant des solutions jaune pâle. La solution dans l'acide azotique de densité 1,42 est d'un brun sombre. L'acétate de potassium en solution alcoolique ne donne pas de sel de potassium, et par addition d'acides minéraux en présence d'acide acétique, il ne se sépare aucun composé acide. La solution alcoolique de chlorure ferrique donne une coloration violet rougeâtre sombre qui tire un peu à l'olive par nn excès de réactif.

Traitée par un excès de brome, la genistéine donne un dérivé bromé de composition $C^{14}H^{6}Br^{4}O^{5}$ sous forme d'aiguilles brillantes et incolores fondant à 290°. Celles-ci se dissolvent en jaune dans les alcalis, très difficilement dans l'alcool même bouillant et l'acide acétique, beaucoup plus facilement dans le nitrobenzène à chaud.

La genistéine contient trois groupes OH. Deux sont susceptibles de réagir avec l''iodure de méthyle en solution alcoolique pour donner naissance au dérivé diméthylique $C^{14}H^{8}O^{3}(OCH^{3})^{2}$ fondant à 137-139°. Celui-ci paraît être souillé d'une petite quantité d'un corps de même composition, bien cristallisé, mais ne fondant qu'à

187-189°. Le troisième groupe OH réagit en présence d'anhydride acétique, en donnant le composé mixte $C^{14}H^{7}O^{3}(C^{2}H^{3}O)\ (OCH^{3})^{2}$ en aiguilles fusibles à 202-204°.

Traitée directement par l'anhydrique acétique, la genistéine donne un dérivé triacétylé.

Par la fusion alcaline, la genistéine se dédouble à 210° en donnant de la phloroglucine et de l'acide para-hydroxy-benzoïque. D'après cette décomposition, Perkin attribue à ce composé la constitution

Propriétés tinctoriales. — La genistéine est un colorant faible. Elle teint la laine mordancée à peu près comme le font l'apigénine et la vitexine. Elle donne, sur mordant de chrome, une teinte jaune verdâtre, sur mordant d'aluminium, un jaune très pâle et sur mordant de fer, un brun chocolat. Elle ne teint pas les mordants d'étain.

La tétrabromogenistéine ne tire pas sur coton mordancé.

GOSSIPÉTINE

A. G. Perkin [1] a donné le nom de gossipétine à la matière qui existe dans les fleurs de coton. Elle y existe sous forme de glucoside et peut en être retirée de la façon suivante :

Préparation. — On épuise complètement les fleurs par l'alcool bouillant, et la liqueur évaporée à un faible volume est traitée par l'eau, puis par l'éther, de façon à éliminer la chlorophylle et la cire. La solution aqueuse de couleur brune qui contient le glucoside, est traitée à l'ébullition pendant une demi-heure par un peu d'acide sulfurique. La matière colorante se sépare par refroidissement sous forme de flocons jaune verdâtre, qu'on recueille et sèche sur une plaque poreuse. Pour purifier la gossipétine, on la dissout dans un peu d'alcool, on ajoute de l'éther qui précipite la matière goudronneuse, et le liquide filtré est lavé à l'eau jusqu'à ce que les eaux de lavage ne soient plus colorées. On évapore alors à sec et le résidu est mis de nouveau à cristalliser dans l'alcool dilué.

Propriétés. — Aiguilles jaunes, brillantes, solubles facilement dans l'alcool, très peu so-

[1] *Chem. Soc.*, 825-829, année 1899.

lubles dans l'eau. Les solutions alcalines concentrées les dissolvent en rouge orangé : ces solutions virent au vert, puis au brun foncé par dilution. L'ammoniaque réagit de même. L'acétate de plomb donne à froid un précipité rouge foncé qui devient brun sombre à l'ébullition. Le chlorure ferrique en solution alcoolique donne une solution vert olive sombre. L'acide sulfurique donne une liqueur rouge orangé.

Par fusion avec les alcalis à 200–220°, la gossipétine se dédouble en phloroglucine et acide protocatéchique.

Mise en suspension dans l'acide acétique bouillant, elle se combine directement à l'acide sulfurique en donnant un sulfate $C^{16}H^{12}O^{8}.SO^{4}H^{2}$. Ce sont de petites aiguilles brillantes, rouge orangé, décomposables par l'eau en ses constituants. Traitée dans la même condition par les acides chlorhydrique et iodhydrique, elle donne un chlorhydrate et un iodhydrate, sels analogues au sulfate, mais beaucoup plus instables.

En ajoutant à de l'acide acétique bouillant contenant de la gossipétine, une solution d'acétate de potassium, on obtient un précipité jaune orangé, qui prend rapidement une teinte vert sombre par suite d'une oxydation au con-

tact de l'air. Ce précipité représente un sel potassique de formule $C^{16}H^{10}O^{8}K$. Il est insoluble à froid dans l'alcool absolu et ne se dissout que très difficilement dans l'eau. La solution aqueuse, chauffée à l'ébullition, se colore en brun orangé en même temps que de la gossipétine est mise en liberté.

La gossipétine contient 6 groupes OH, car traitée, pendant six heures, par l'anhydride acétique, à l'ébullition, elle fournit un dérivé hexaacétylé fondant à 222-224°.

De l'ensemble de ces propriétés, A. G. Perkin déduit, pour la gossipétine, la formule :

O OH
OH C — CH(OH) — OH
COH
OH CO

Au point de vue tinctorial, la gossipétine est une couleur à mordant. Elle teint la laine mordancée en alumine, en brun orangé pâle. Sur mordants d'étain, de chrome et de fer, elle donne des nuances rouge orangé, brun sombre et olive foncé sombre. Elle teint en jaune olive le coton mordancé en alumine ; en présence d'acide acétique, la coloration est brun orangé.

ROTTLÉRINE, HOMOROTTLÉRINE ET ISOROTTLÉRINE

La rottlérine constitue la matière colorante du kamala, fruit du *Rottlera tinctoria* utilisé couramment aux Indes pour la teinture de la soie en jaune et orangé. Elle a d'abord été étudiée par Anderson (1), dont les travaux furent contestés peu après par Leube (2) et Attingen (3). Les travaux récents de Perkin (4) ont, au contraire, confirmé d'une façon éclatante les recherches d'Anderson et établi nettement qu'on ne pouvait avoir de doute sur l'existence de la rottlérine.

Préparation. — On épuise le kamala par l'alcool (Anderson) ou le sulfure de carbone (A.-G. Perkin).

Le kamala bien desséché est traité, par exemple, avec 6 fois son volume de CS^2 ; on laisse au

---

(1) Anderson. — *Jahresbericht*, 1855, 669 et *Edim. New. Phil. J.* **1**. 300.

(2) Leube. — *Jahresbericht*, 1860, 562.

(3) Œttnegen. — *Dissertation on the Russian Language*. Saint-Pétersbourg.

(4) Perkin (A.-G.) et Perkin (W.). — *Berichte*, **19**, 3109 ; Perkin (A.-G.).— *Chem. Soc.*, **63**, 975 ; **67**, 230, **75**, 825.

contact pendant vingt-quatre heures en ayant soin d'agiter de temps en temps. Le solvant se colore fortement en rouge foncé. Lorsque l'extraction est terminée, on filtre et on distille. Par concentration, la rottlérine se dépose en poudre brunâtre d'apparence cristalline qu'on recueille, lave avec CS^2 et sèche.

Ainsi préparée, la rottlérine contient toujours une petite quantité d'un composé jaune cristallin (homorottlérine). On la purifie par des cristallisations répétées dans le toluène dans laquelle l'impureté est moins soluble. On termine par des cristallisations dans le chloroforme.

Propriétés. — La rottlérine forme une masse brillante d'un rose chair, qui, vue au microscope, est formée de lames transparentes. Elle se dissout très facilement dans l'éther, difficilement dans le sulfure de carbone et l'acide acétique glacial. Toutefois ce solvant ne paraît pas recommandable pour faire cristalliser la rottlérine, car à l'ébullition, il y a réaction et formation probable de dérivés acétylés. Le chloroforme, le toluène et la benzine conviennent, au contraire, très bien pour cet usage. Elle fond à 191-191°,5 en un liquide brun rougeâtre qui charbonne à température plus élevée. Elle colore la solution de chlorure ferrique en brun.

La rottlérine renferme 69,30 de carbone et 5,44 d'hydrogène, ce qui conduit à la formule brute $C^{11}H^{10}O^{3}$. Toutefois il résulte de l'étude de ses propriétés que cette formule doit être triplée. En effet, elle donne des sels de formule générale $(C^{33}H^{29}O^{9})$ M (M représentant une valence métallique).

Le sel de sodium s'obtient en agitant la rottlérine avec une solution froide contenant deux fois son poids de carbonate de soude et dans laquelle elle est insoluble. On porte ensuite à 50° ; la rottlérine se transforme rapidement en une substance cristalline qu'on recueille et qu'on purifie par dissolution dans l'alcool à chaud, solvant dans lequel elle est très soluble. Ce procédé ne conduit pas cependant à de bons résultats. Il est préférable d'opérer en présence d'alcool méthylique (rottlérine, 5 grammes ; carbonate de soude, 100 centimètres cubes à 10 $^{0}/_{0}$; alcool méthylique, 75 centimètres cubes). On obtient ainsi une solution brun orangé, qu'on filtre rapidement et qu'on étend avec 100 centimètres cubes d'eau. Si le sel de sodium ne se dépose pas rapidement, on introduit un cristal du sel obtenu précédemment ; car il est nécessaire d'éviter le contact prolongé du carbonate de soude qui décompose rapidement le sel de so-

dium de la rottlérine. Ce sel a pour formule $C^{33}H^{29}O^{9}Na,H^{2}O$ et ne perd son eau qu'à 150°. Il est insoluble dans l'eau froide, mais l'eau chaude le décompose avec formation d'un précipité. Il se dissout très facilement dans l'alcool et l'éther. Il se décompose lentement à 170–180°.

Le sel de potassium, cristallisé avec $H^{2}O$, est obtenu de la même façon et devient anhydre à 170°.

Les sels alcalino-terreux sont obtenus par double décomposition en traitant la solution du sel sodique de la rottlérine dans un mélange de 2p. MeOH et 1p. $H^{2}O$ par le chlorure correspondant.

Le sel de plomb correspond de même à la formule $(C^{33}H^{29}O^{9})^{2}$ Pb et celui d'argent à la formule $C^{33}H^{29}O^{9}Ag$. Cette formule $C^{33}H^{30}O^{9}$ contient, du reste, au moins six groupes OH, car l'anhydride acétique réagit sur la rottlérine avec formation d'un dérivé hexacétylé fondant à 130–135°. Bartolotti [1] a de même obtenu un dérivé hexabenzoylé $C^{33}H^{29}O^{9}(C^{7}H^{5}O)^{6}$.

On ne sait rien encore sur la constitution de la rottlérine, mais il semble qu'elle possède au

---

[1] *Gazzetta Chimica Ital.*, 1894. **24**, (I), 4.

plus haut degré la propriété de réagir avec la plupart des corps.

Les halogènes comme le brome en solution sulfocarbonique donne naissance à de l'acide bromhydrique et vraisemblablement à des produits de substitution. Les alcalis libres ou carbonates, les acides l'attaquent avec la plus grande facilité et tous les oxydants paraissent détruire d'une façon tout à fait variable l'édifice moléculaire de ce colorant.

Action des alcalis. — Les alcalis libres dissolvent la rottlérine et l'attaquent rapidement à l'ébullition. On perçoit nettement l'odeur de la benzaldéhyde en même temps qu'il se forme une substance résineuse soluble dans l'éther mais incristallisable. A 150°, on obtient de l'acide acétique et de l'acide benzoïque; à 220-240°, Perkin a pu constater, en plus de ces deux acides, la présence de phloroglucine.

Les carbonates alcalins l'attaquent moins énergiquement. Les produits résineux qui prennent naissance ne sont pas faciles à caractériser; toutefois, parmi ceux-ci, figure un composé susceptible de cristalliser et renfermant environ 74 $^0/_0$ de carbone et 55 $^0/_0$ d'hydrogène. Il ne saurait être confondu avec la rottlérine, car il est tout à fait insoluble dans les alcalis caustiques,

qui le résinifient cependant à l'ébullition. C'est à ce nouveau dérivé auquel correspond la formule $C^{29}H^{26}O^{6}$ que Perkin a donné le nom de *rottlérone.*

Action des acides. — L'acide sulfurique donne, avec la rottlérine, une solution orangée qui précipite par addition d'eau. Le précipité ainsi produit est gélatineux, et faiblement coloré.

Par l'action de l'acide azotique de densité 1.5 sur la rottlérine, on obtient un mélange d'acides paranitrocinnamique, orthonitrocinnamique et paranitrobenzoïque.

L'acide chromique en solution acétique donne un précipité grisâtre amorphe probablement un composé de chrome d'un produit d'oxydation. L'eau oxygénée en solution alcaline très étendue donne naissance à de la formaldéhyde et de l'acide benzoïque.

Ces données sont, du reste, tout à fait insuffisantes pour aborder l'étude de la constitution de ce composé dont l'histoire paraît intimement liée à celle d'un autre corps qui l'accompagne dans les fleurs du *Rottlera tinctoria* et auquel Perkin a réservé le nom de *homorottlérine.*

Homorottlérine. — L'homorottlérine se dépose en même temps que la rottlérine par concentration de l'extrait sulfocarbonique du ka-

mala. Il suffit, pour la retirer du dépôt brut ainsi formé, de recueillir les parties les plus difficilement solubles dans le benzène ou le toluène. On termine par une cristallisation dans ce dernier solvant après avoir auparavant décoloré sa solution avec le charbon animal. La teneur du kamala en homorottlérine est d'environ $\frac{1}{10\,000}$. L'homorottlérine forme des aiguilles d'un jaune pâle fondant à 192-193°. A plus haute température, la masse charbonne en dégageant une odeur semblable à celle observée avec la rottlérine. Le chloroforme, l'acide acétique la dissolvent en plus faible quantité que ce dernier. Le cumène à l'ébullition la décompose.

La composition de ce corps correspondrait à la formule $C^{33}H^{36}O^{9}$, mais cette dernière ne saurait être admise sans aucun doute, car Perkin n'a effectué, faute de matière, qu'une seule combustion de ce composé, et la prise de matière n'était que de $0^{gr},150$.

Isorottlérine. — Si l'on reprend le résidu du kamala insoluble dans le sulfure de carbone par l'éther, celui-ci abandonne au solvant un nouveau produit désigné par Perkin sous le nom d'*isorottlérine*.

Pour préparer l'isorottlérine, les extraits éthérés sont évaporés à un faible volume. On

ajoute environ 6 fois le volume de chloroforme. Le précipité résineux qui se produit est séparé, puis le liquide réduit par distillation au tiers de son volume primitif est abandonné au refroidissement. Il se dépose alors une poudre cristalline rougeâtre, qu'on recueille et lave au chloroforme jusqu'à ce que le liquide passe incolore. Pour l'obtenir à l'état de pureté, on recommence une deuxième fois les opérations précédentes : dissolution dans l'éther, addition de chloroforme et distillation, etc.

L'isorottlérine ainsi obtenue consiste en cristaux couleur saumon et ressemble beaucoup à la rottlérine. Toutefois la teneur en carbone et en hydrogène est différente. Elle contient, en effet, p. $^0/_0$, C = 61,00 environ et H = 4,79, ce qui correspondrait à une formule telle que $(C^{12}H^{12}O^{5})^n$. Elle fond à 198-199° et se décompose à plus haute température. Elle est pratiquement insoluble dans le benzène chaud, le sulfure de carbone, le chloroforme, difficilement soluble dans l'éther et le cumène. Les alcalis caustiques à froid, leur carbonate à l'ébullition la dissolvent rapidement en donnant des solutions rouge orangé plus fortement colorés que celle de la rottlérine. Du reste, elles s'en différencient nettement en ce que la dissolution n'est pas accom-

paguée de la séparation d'une substance résineuse et ne dégage aucune odeur de benzaldéhyde. L'addition d'acide à ces solutions pourrait reprécipiter l'isorottlérine dissoute.

L'isorottlérine en solution acétique est réduite par la poudre de zinc en un composé incolore ; mais, en solution alcaline, il semble que la réaction soit différente. La solution rouge orangé devient seulement plus claire. L'isorottlérine, en solution alcoolique, colore le chlorure ferrique en noir brunâtre. L'acide nitrique ($d = 1{,}5$) l'attaque à froid ; la réaction est plus rapide à chaud et donne naissance à de l'acide paranitrobenzoïque.

Propriétés tinctoriales. — Les sels de potassium et de sodium de la rottlérine, mis en suspension dans l'eau et dissous par addition d'une petite quantité d'alcool, tirent à chaud sur coton mordancé. On obtient sur mordant de fer une teinte noir brunâtre, sur mordant d'alumine, un rouge orangé, et sur mordant mixte de fer et d'alumine un brun orangé.

Pour teindre avec le kamala, on traite la fibre (le plus souvent la soie), dans un bain de carbonate de soude contenant le kamala en suspension. Dans ce cas, il est bien évident que la teinte produite n'est pas due seulement à la

rottlérine, mais aussi aux produits, telle que la rottlérone, résultant de sa composition. Si la fibre était au préalable mordancée, on n'obtiendrait sur fibre aucune fixation de rottlérine, les laques que celle-ci est susceptible de former avec le fer ou l'alumine étant décomposables au bouillon par les carbonates alcalins.

FLÉMINGINE ET HOMOFLÉMINGINE

Sous le nom de Waras, les Indiens désignent une poudre résineuse couvrant les gousses des graines du *Flemingia congesta* et qu'ils emploient couramment pour la teinture de la soie, plus rarement pour la teinture de la laine. Perkin a extrait de ce produit deux matières colorantes distinctes auxquelles il a donné le nom de flémingine et d'homoflémingine (1).

Préparation et propriétés de la flémingine. — Le waras est épuisé d'abord complètement avec le sulfure de carbone dans un appareil de Soxhlet, puis avec le chloroforme. Cette dernière extraction demande un temps considérable (trois jours environ). L'extrait chlorofor-

(1) *Chem. Soc.*, 1898, **73**. 669.

mique laisse déposer, après une nuit, un précipité rougeâtre qu'on sépare par filtration à la pompe. La liqueur filtrée, par évaporation spontanée abandonne un produit analogue au précédent, mais moins gélatineux. Celui-ci recueilli, lavé au chloroforme est ensuite traité par du toluène bouillant. Par refroidissement, il se dépose une poudre cristalline qu'on purifie par de nouvelles dissolutions dans le toluène. Cette poudre cristalline constitue la flémingine à peu près pure. Elle correspond à la formule $C^{12}H^{12}O^{3}$ et se distingue à peine par son aspect extérieur de la rottlérine, la principale matière colorante du kamala.

La flémingine est difficilement soluble dans le toluène et le chloroforme même à chaud, presque insoluble dans le sulfure de carbone, mais elle se dissout aisément dans l'alcool et l'acide acétique ce qui la différencie nettement de la rottlérine.

Les alcalis caustiques la dissolvent à froid avec une coloration brune ou rouge orangé foncée. Les solutions, quoique décomposables par la chaleur, ne laissent déposer aucune substance résineuse. Le carbonate de soude la dissout seulement à chaud. Ces solutions sont décolorées par la poudre de zinc.

Sous l'action de la chaleur, elle fond vers 171-172° puis elle distille à température plus élevée en répandant une odeur très acre en même temps que passe une huile brute analogue à celle que fournit la rottlérine.

La flémingine donne, avec le chlorure ferrique alcoolique, une coloration noir brunâtre. Soumise à la fusion alcaline (45 minutes à 160° avec 20 fois son poids de KOH), elle donne naissance à de l'acide acétique, de l'acide salicylique et un acide de point de fusion plus élevé, peut-être l'acide orthohydroxycinnamique.

Préparation et propriétés de l'homoflémingine.— L'homoflémingine constitue en partie le précipité rougeâtre qui se dépose de l'extrait chloroformique du waras (voir ci-dessus). Dans ce précipité, l'homoflémingine est souillée d'une matière résineuse peu soluble dans le chloroforme. On profite de cette propriété pour l'en débarrasser par des cristallisations fractionnées dans ce solvant. On termine par une cristallisation dans le toluène.

Elle forme de fines aiguilles jaunes fondant à 165-166° et présentant la même composition que la flémingine.

Elle se dissout en rouge orangé dans les alcalis et les carbonates. Elle est facilement soluble

dans l'alcool et cette solution est colorée en brun noir par addition de chlorure ferrique.

ORCÉINE

Les différentes espèces de lichens renferment un nombre considérable de substances dont l'étude est encore loin d'être achevée. Quelque soit, du reste, l'espèce considérée, la plante doit ses propriétés colorantes à la présence d'acides plus ou moins complexes, facilement dédoublables en un composé bien connu l'orcine. Cet orcine n'est pas une matière colorante, mais en présence d'ammoniaque elle donne naissance à une substance douée de pouvoir colorant : l'orcéine. Celle-ci a été successivement étudiée par Robiquet (1), von Heeren (2), Dumas (3), Kane (4), etc., Zulkowski et Peters (5).

Préparation. — L'orseille commerciale est traitée par l'acide chlorhydrique. La solution est évaporée à sec et le résidu repris à l'alcool. On évapore à nouveau à sec, on lave à l'eau, puis

(1) *Ann. de Chim. et de Phys.* [2], **47**, 238.
(2) *Schweigger's Journ. f. Chem.*, **59**, 313.
(3) *Ann. der Chem. und Pharm.*, **27**. 145.
(4) *Ibid.*, **39**. 25.
(5) *Monatsh. für Chem.*, **11**. 227.

à l'éther jusqu'à obtention d'une poudre rouge cramoisi.

On peut la préparer plus commodément en partant de l'orcine. Sous une cloche, on abandonne en présence d'ammoniaque, de l'orcine encore humide réduit en poudre fine, jusqu'au moment où celle-ci se colore en brun. On laisse un peu au contact de l'air, on dissout dans l'eau ammoniacale et on précipite par addition d'acide acétique.

La formule proposée par Gerhard et Laurent (1) $C^{14}H^7AzO^6$ doit être rejetée d'après les travaux de Liebermann (2). Le produit brut provenant de l'action de l'ammoniaque et de l'air sur l'orcine se compose d'un mélange de deux principes colorants correspondants aux formules $C^{14}H^{13}AzO^4$ et $C^{14}H^{12}Az^2O^3$. D'après les travaux de Zulkowski et Peters, on aurait un mélange plus complexe encore formé de :

1° Orcéine rouge $C^{28}H^{24}Az^2O^7$, poudre brune soluble en rouge carmin dans l'alcool et devenant violet bleu par addition d'ammoniaque, d'alcalis caustiques ou carbonatés, insoluble dans l'eau ;

2° Orcéine jaune $C^{21}H^{19}AzO^5$, soluble en jaune dans l'alcool et l'éther ;

---

(1) *Ann. de Chim. et de Phys.*, [3]. **24**. 315.
(2) *Ber.*, **7**, 248 ; **8**. 1649.

3° Un corps amorphe, analogue à l'acide lithmique, insoluble dans l'alcool.

SANTALINE

La santaline ou acide santalique a une histoire encore fort obscure (1) qui offre un champ d'étude très étendue pour les chercheurs.

Préparation (d'après Meyer). — On traite le bois de santal par l'éther, on évapore la solution, on épuise par l'eau les cristaux qui se forment, on les dissout dans l'alcool et on précipite par l'acétate de plomb. Le précipité violet est traité à plusieurs reprises par de l'alcool bouillant, puis délayé dans ce liquide et décomposé par l'acide sulfurique dilué. La liqueur filtrée laisse déposer la santaline par évaporation.

Propriétés. — Cristaux rouges microscopiques fondant à 104°, très difficilement solubles dans l'eau, facilement solubles dans l'alcool, l'éther

(1) Pelletier. — *Ann. de Chim. et de Phys.* [2], **51**, 193; Bolley. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, **62**, 150 ; L. Meyer. — *Arch. für Pharm.*, [2], **55**. 285; **56**, 41 ; *Ann. der Chem. und Pharm.*, **72**. 320 ; Weyermann et Haffely. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, **74**. 226 ; Preisser. — *Berzelius' Jahresb.*, **24**. 208; Franchimont. — *Ber.*, **12**. 14.

et l'acide acétique en rouge sang. La santaline est un acide faible soluble dans les alcalis. Pelletier avait proposé, pour ce corps, la formule $C^{18}H^{8}O^{3}$. Bolley a successivement proposé les formules suivantes :

$$C^{27}H^{28}O^{8},\ C^{27}H^{26}O^{9},$$
$$C^{27}H^{26}O^{9},\ C^{27}H^{25}O^{9,5},\ C^{27}H^{23}O^{10,5}$$

enfin Weyermann et Hœffely ont préparé un sel de baryum dont l'analyse a conduit pour l'acide santalique à la formule $C^{15}H^{14}O^{5}$.

La fusion alcaline fournit de l'acide acétique, de la résorcine et très vraisemblablement de l'acide protocatéchique et de la pyrocatéchine. L'action de l'acide chlorhydrique, en tube fermé, fournit du chlorure de méthyle et un résidu d'où on peut extraire par épuisement à l'alcool une substance de formule $C^{8}H^{10}O^{5}$. Il se forme en même temps une substance noirâtre insoluble dans les alcalis. Oxydée par l'acide azotique, la santaline fournit de l'acide picrique, de l'acide styphnique et de l'acide oxalique. Lorsqu'on emploie le permanganate, il se produit un composé à forte odeur de vanille. L'acide iodhydrique donne de l'iodure de méthyle ; et, si on opère en présence de phosphore, on obtient un carbure d'hydrogène.

Au point de vue tinctorial, la santaline est

une couleur à mordant. On obtient, sur mordant de chrome d'alumine et d'étain, des nuances variant du brun bordeaux au rouge bleu.

CARTHAMINE

Matière colorante rouge des fleurs de safran ou elle est accompagnée d'un colorant jaune sans intérêt au point de vue tinctorial, et désigné sous le nom de jaune de safran [1].

Préparation. — Pour extraire la carthamine ou acide carthamique des fleurs de safran, après les avoir bien lavées pour éliminer en grande partie le principe jaune, on les fait macérer à froid dans une solution à 15 % de carbonate de soude. On exprime ensuite le liquide des fleurs. Celui-ci, coloré en jaune, est ensuite additionné d'acide qui précipite le principe rouge mélangé avec de l'acide pectique. Cet acide ne pouvant être, dans la suite, facilement éliminé, on tourne la difficulté en précipitant la matière colorante existant dans la solution

(1) Pour la bibliographie, voir : Salvetat. — *Ann. de Chimie et de Physique* [3]. 25, 337 ; Preisser. — *Journ. für prakt. Chem.*, [1] **32**. 142 ; Schlieper. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, [58], 357 ; Malin. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, **136**. 117.

alcaline sur du coton par addition d'acide. Dans ce cas, au moment où on acidule la liqueur, l'acide carthamique est fixé par la fibre dans un très grand état de pureté. On lave le coton (en général, en écheveaux) et on le plonge dans un bain de carbonate de soude. La matière colorante se redissout et après avoir enlevé la fibre, on acidifie la solution, l'acide carthamique se précipite sous forme de poudre rouge foncé qu'on recueille, lave et sèche.

Propriétés. — D'après Schlieper, la carthamine correspond à la formule $C^{14}H^{16}O^{7}$. Les alcalis caustiques et carbonatés la dissolvent en se colorant en rouge jaune. L'ammoniaque fournit une solution identique. Elle est soluble en rouge cerise dans l'alcool, en rouge dans l'acide sulfurique concentré, presque insoluble dans l'éther, et très peu soluble dans l'eau.

Lorsqu'on fait bouillir la solution alcoolique de carthamine, celle-ci est altérée et se transforme en une poudre vert noirâtre de composition $C^{14}H^{14}O^{7}$.

La décomposition par les alcalis fournit de l'acide oxalique et de l'acide paraoxybenzoïque.

Les solutions ammoniacales de carthamine précipitent en brun rougeâtre par l'acétate de plomb, en brun rouge par le chlorure ferrique,

en jaune brun par le chlorure stanneux, en rouge par le bichlorure de mercure.

Le jaune de safran est encore plus mal connu que la carthamine. On a préparé un sel de plomb qui paraît correspondre à la formule $C^{24}H^{30}O^{15}$ pour la matière colorante.

ACIDE LOKANIQUE

Cet acide constitue le principe colorant du *Lokao* ou vert de Chine [1].

Préparation. — On dissout 20 grammes de lokaonate acide d'ammonium dans 600 centimètres cubes d'eau, et on mélange avec une solution renfermant 20 grammes d'acide sulfurique dans 200 centimètres cubes d'eau. On chauffe une heure au bain-marie dans un courant d'acide carbonique et on laisse refroidir dans une atmosphère de ce gaz. L'acide se dépose ; on le recueille et on le lave à l'eau pour le débarrasser de l'acide sulfurique, et sitôt qu'il commence à devenir mucilagineux, on le dissout dans

---

(1) Persoz et Michel. — Notice sur le vert de Chine et la teinture en vert chez les Chinois (1858) ; Cloy et Guignet. — *Jahresberichte f. Chemie*, 1869, p. 1068, 1872, p. 1068; Kayser. — *Berichte*, **18**, 3417.

l'ammoniaque, on filtre et on précipite par addition d'acide oxalique.

Propriétés. — L'acide lokanique ainsi préparé forme un précipité violet bleu, qui, après dessiccation à 100°, apparaît sous forme d'une poudre cristalline noir violet. Il correspond à la composition $C^{36}H^{36}O^{21}$ et perd H^2O à 120°, sans modifier ses propriétés. Il est insoluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, le chloroforme, soluble en bleu violet dans les alcalis ; par une forte dilution, la coloration vire au rose.

C'est un acide bibasique donnant un sel de baryum cristallin $C^{36}H^{34}O^{21}Ba$, un sel de plomb et un sel monoammonique $C^{36}H^{35}O^{21}Am$.

La plupart des réactifs l'attaquent facilement. L'acide sulfurique concentré le dissout en se colorant en rouge cerise, et si, après un certain temps, on verse la solution sur de la glace, il se forme un précipité floconneux rouge brunâtre qui, après purification (dissolution dans AzH^3 et reprécipitation par HCl) présente la composition $C^{36}H^{26}O^{16}$. Il dérive de l'acide lokanique par perte de $5H^2O$.

Chauffé avec 5 parties d'une solution de potasse à 50 % jusqu'au voisinage de l'ébullition, l'acide lokanique se décompose en donnant de la phloroglucine et une nouvelle substance réduisant len-

tement la liqueur de Fehling à froid et plus rapidement à chaud, de composition $C^{15}H^{9}O^{6}$.

Ce composé, pour lequel on a proposé le nom d'acide délokanique, forme une poudre brune, insoluble dans l'eau, mais soluble dans les alcalis dilués en brun, insoluble dans l'acide chlorhydrique.

CROCÉTINE

C'est la matière colorante du safran, où elle existe sous forme de glucoside, la crocine.

Préparation. — On l'obtient en dédoublant la crocine soit par l'acide chlorhydrique, soit par l'acide sulfurique.

Propriétés. — La crocétine est une poudre rouge, facilement soluble dans l'alcool, l'éther et les alcalis étendus, soluble en rouge orangé dans les alcalis. L'addition d'acide détermine la précipitation de la matière colorante. Sa solution alcoolique précipite en rouge par l'acétate de plomb, l'eau de baryte et de chaux.

La formule de la crocétine est loin d'être élucidée. D'après Kayser, on peut admettre le rapport $C^{34}H^{46}O^{9}$. Dans ce cas, la formule plus simple, $C^{15}H^{20}O^{4}$, permet d'interpréter les résul-

tats analytiques. Weiss a proposé la formule $C^{16}H^{18}O^{6}$ (1).

CURCUMINE

Malgré d'assez nombreux travaux (2) sur la curcumine, la matière colorante du curcuma, on ne sait pas grand'chose sur sa constitution. Sa formule brute paraît même être sujette à caution. Le procédé le plus pratique de préparation est celui indiqué par Jackson, lors de ses récentes recherches.

Préparation. — La racine de curcuma est extraite avec de la ligroïne à laquelle elle cède une matière huileuse, le curcumol. On épuise ensuite avec de l'éther. Le résidu éthéré est lavé à l'alcool froid et à l'éther, puis soumis à des cristallisations dans l'alcool chaud jusqu'à point de fusion constant.

Propriétés — On obtient ainsi la curcumine sous forme de cristaux prismatiques jaunâtres, fusibles, suivant Ciamician et

---

(1) Kayser — *Ber.*, **17**, 2228.
Schunck et Marchlewski. — *Ann. der Chemie*, **278**, 357.
Weiss. — *Journ. für prak. Chemie*, **101**, 65.
(2) Pour la bibliographie, voir Vogel. — *Ann. der*

Silber, à 183°, et suivant Jackson à 178°. La formule $C^4H^4O^4$ proposée par Iwanof-Gajewski doit être certainemement rejetée, car elle renferme une quantité d'oxygène beaucoup trop forte. Celles qui ont été proposées par Daube, Jackson et Menke, Ciamician et Silber à savoir : $C^{10}H^{10}O^3$, $C^{14}H^{14}O^4$ et $C^{21}H^{20}O^6$ sont beaucoup plus vraisemblables.

La curcumine est insoluble dans l'eau et la ligroïne, presque insoluble dans le benzène, peu soluble dans le sulfure de carbone, plus soluble dans l'alcool, l'éther et l'acide acétique à froid. L'alcool méthylique ou éthylique la dissout facilement à chaud. La solution dans l'éther présente une fluorescence verte.

Elle se dissout en brun rougeâtre dans les alcalis et les solutions alcalines la laissent déposer par addition d'acide. Traitée par le brome en solution acétique, la curcumine donne un dérivé fondant à 185°, insoluble dans l'eau, la ligroïne et le benzène, peu soluble dans

---

Chem. und Pharm., **44**, 297 ; Daube. — *Berichte*, **3**, 609 ; Iwanof Gajewski. — *Berichte*, **3**, 625 ; Kaehler. — *Berichte*, **3**, 713 ; Jackson. — *Berichte*, **14**, 485 ; Ciamician et Silber. — *Berichte*, **30**, 192 ; Schlumberger. — *Bull. Soc. Chim. Paris*, **11**, 5, 194 ; Jackson et Menke. — *American Chem. Journal*, **4**, 77, 360 ; **6**, 78.

l'éther et le chloroforme et qui, en admettant la formule $C^{14}H^{14}O^4$ pour la curcumine, correspondrait à $C^{14}H^{14}O^4Br^4$. En opérant avec un excès de brome, on peut obtenir un dérivé pentabromé. La curcumine renferme des groupes méthoxy, soit deux groupes OCH^3 pour la formule $C^{21}H^{20}O^6$. Dans cette formule, on peut, en outre, mettre en évidence l'existence de deux groupes OH susceptibles d'être éthérifiés par l'iodure de méthyle, ou par traitement à l'anhydride acétique. D'un autre côté, Jackson et Menke ont pu préparer divers dérivés correspondant bien avec la formule $C^{14}H^{14}O^4$. Ils ont même proposé, pour cette matière colorante, la formule

$$CH^3O - C^6H^3 \begin{cases} CH \begin{cases} CO^2H \\ C^5H^5 \end{cases} \\ OH \end{cases}$$

En réalité, l'étude de la curcumine est loin d'être terminée.

Action des oxydants. — Les produits d'oxydation sont différents suivant l'agent oxydant employé. Le bichromate et l'acide sulfurique fournissent de l'acide carbonique et de l'acide acétique, l'acide azotique fournit de l'acide oxalique et de l'acide cyanhydrique, le ferricyanure ou le permanganate donnent de la vanilline.

Action des réducteurs. — L'amalgame de sodium fournit un composé désigné sous le nom de déhydrocurcumine et provenant de la fixation de H^2 sur la curcumine $C^{14}H^{14}O^4$. Chauffée avec de la poudre de zinc et de l'acide acétique, elle fournit un composé dérivant de la déhydrocurcumine par perte d'eau, soit $C^{14}H^{16}O^4 - {}^1/_2H^2O = (C^{14}H^{15}O^3)^2O$, susceptible de s'hydrater par ébullition avec une solution de soude.

Action de l'acide borique. — L'acide borique est susceptible de fournir, avec un extrait alcoolique de curcuma, une combinaison de couleur rouge bien cristallisée, soluble dans les alcalis avec une coloration violette qui vire rapidement au gris sale. Cette combinaison très instable se décompose par ébullition avec de l'eau en donnant une poudre jaune ne renfermant plus d'acide borique, désignée sous le nom de *pseudo-curcumine.* Si la solution de la combinaison borique est précipitée par un acide, on obtient une substance noire de laquelle on peut aisément isoler un nouveau corps bien cristallisé, la *rosocyanine.* Cette combinaison, dont les cristaux présentent l'éclat des ailes de cantharides, n'est pas stable et, par une ébullition suffisante avec de l'alcool, se transforme en pseudo-curcumine.

LAPACHOL

Le lapachol ou acide lapachonique a été découvert par Arnaudon (1) en 1858 dans le bois de Lapacho ou de Taigu et dans celui de Grœnhart par Stein (2). De là les autres noms sous lesquels on le trouve parfois désigné : acide taiguique et grœnhartine.

Préparation. — Arnaudon l'extrayait du bois de Lapacho par épuisement à l'alcool. Il est préférable d'opérer suivant les indications plus simples de Paterno (3) :

On traite 10 parties de bois en petits morceaux par 8 parties d'eau bouillante, dans laquelle on a fait dissoudre 0,5 partie de carbonate de soude cristallisé. La solution est filtrée et le résidu traité à nouveau. Les extraits ainsi obtenus, acidifiés par l'acide chlorhydrique, laissent déposer le lapachol.

Le produit brut est extrait par l'éther qui laisse les impuretés. On peut aussi, suivant Paterno et Caberti (4), traiter le résidu par de l'eau de

(1) *Comptes-rendus de l'Ac. des Sc.*, **46**, 1154.
(2) *Journ. für prakt. Chemie*, **99**, 1.
(3) *Gazzetta chim. Ital.*, **12**, 237.
(4) *Ibid.*, **21**. 374.

baryte. Pour 100 grammes de résidu, on emploie 30 à 35 grammes d'hydrate de baryte dissous dans 15 litres d'eau. On termine par une cristallisation dans le benzène.

Propriétés. — Le lapachol forme des prismes monocliniques fondant vers 138-140° (1), insolubles dans l'eau, facilement solubles dans l'alcool bouillant, le benzène, l'acide acétique et le chloroforme, moins solubles dans l'éther. Il se dissout en rouge brunâtre dans les alcalis libres ou carbonatés et les terres. On obtient ainsi des sels, les uns anhydres, les autres hydratés qui établissent d'une façon bien nette la formule $C^{15}H^{14}O^3$ pour l'acide. Tous ces sels sont colorés en rouge plus ou moins brunâtres. Les sels alcalins ($C^{15}H^{13}O^3Am$, $C^{15}H^{13}O^3Na + 5H^2O$, $C^{15}H^{13}O^3K + 5H^2O$) sont assez solubles, les sels alcalino-terreux $(C^{15}H^{13}O^3)^2Ca + 1{,}5\ H^2O$, $(C^{15}H^{13}O^3)^2Ca + 1{,}5\ H^2O$, $(C^{15}H^{13}O^3)^2Ba + 5H^2O$) sont très peu solubles, celui de plomb et d'argent, anhydres tous les deux, sont insolubles.

Avec les bases organiques, on obtient des sels bien cristallisés colorés en jaune. Celui d'aniline fond à 121-122°, ceux d'ortho et de para-toluidine fondent respectivement à 135 et à 130°.

---

(1) *Am. Chem. Journal*, **11**, 267.

Au point de vue de la constitution, il est hors de doute que le lapachol est un colorant quinonique du groupe de la naphtaline. En effet, par distillation avec la poudre de zinc, il se dédouble très nettement en naphtalène et isobutylène. L'acide azotique de densité 1,38 le transforme en acide phtalique. Réduit par l'acide iodhydrique et le phosphore, il fournit un carbure bouillant à 304 306° qui serait, d'après Paterno, le β-isoamylnaphtalène, ce qui l'avait conduit pour la formule du lapachol, à la constitution

O
‖
—CH=CH—CH<CH^3 / CH^3
OH
‖
O

Or cette formule est certainement à rejeter, le β-isoamylnaphtalène synthétique ayant été préparé et trouvé différent du produit de Paterno ([1]).

Il s'ensuit qu'on ne peut admettre pour la

([1]) HOOKER.— *Chem. Soc.*, **61**, 611, 635 ; **69**, 1355.

formule du lapachol que l'un des deux schémas :

(I)
$$O \; \| \; \text{(noyau naphtoquinonique)} — CH^2 — CH^2 — C \begin{matrix} ⫽ CH^2 \\ \diagdown CH^3 \end{matrix} \quad — OH \; \| \; O$$

(II)
$$O \; \| \; \text{(noyau naphtoquinonique)} — CH^2 — CH = C \begin{matrix} ∕ CH^3 \\ \diagdown CH^3 \end{matrix} \quad — OH \; \| \; O$$

En admettant la formule II, on arrive à éclairer suffisamment l'histoire du lapachol pour qu'on puisse regarder cette constitution comme très vraisemblable. L'anhydride acétique en effet, en présence d'acétate de sodium, réagit bien sur le lapachol pour donner le dérivé monoacétylé normal fondant vers 82-83° (1), mais

(1) On a obtenu un dérivé bromé du lapachol en traitant ce composé par le brome. Avec l'acide azotique, on obtient, par contre, un dérivé acétylé mononitré fondant à 166-168°.

on peut, en poussant plus à fond la réaction, obtenir un dérivé diacétylé fondant à 131-132° et soluble dans les alcalis. Cette solution, traitée par les acides, laisse déposer un corps nouveau qui s'oxyde immédiatement en donnant l'iso-β-lapachone, ou plus exactement un mélange de deux isomères, pour lesquels on peut admettre des formules de constitution analogues à celles des α et β — lapachones

O

— CH^2 — CH^2

— O — C = $(CH^3)^2$

O

O —— C = $(CH^3)^2$

— CH^2 — CH^2

= O

O

Le lapachol traité directement par l'acide chlorhydrique en solution acétique donne l'α-lapachone (1) fondant à 170°, le traitement à

---

(1) RENNIE. — *Chem. Soc.*, **67**, 784.

l'acide sulfurique fournit, au contraire, la β-lapachone fondant à 155-156°. L'α lapachone, traitée par SO^4H^2, se transforme d'une façon semblable en β-lapachone, tandis que la β-lapachone se dissout dans l'acide chlorhydrique avec formation d'un chlorhydrate

$$— CH^2 — CH^2 — C = (CH^3)^2 \quad (\text{C}—\text{Cl})$$
$$— OH$$

qui se transforme ensuite en α-lapachone.

Quant au produit de réduction du lapachol, il consisterait en un mélange de deux lapachanes isomériques

$$— CH^2 — CH^2$$
$$— O — C = (CH^3)^2$$

$$O — C = (CH^3)^2$$
$$— CH^2 — CH^2$$

LOMATIOL

Colorant du *Lomatia ilicifolia* et du *L. longifolia* très voisin du lapachol [1].

Préparation. — On épuise les graines de la plante avec de l'eau bouillante, faiblement acidifiée par de l'acide acétique. Le colorant se dépose par refroidissement de la solution. Après deux ou trois cristallisations dans l'eau bouillante acétique, on obtient des aiguilles jaunes fondant à 127°.

Propriétés. — Le lomatiol se dissout facilement dans l'alcool et l'éther, les alcalis caustiques et carbonatés. Il correspond à la formule $C^{15}H^{14}O^4$.

Le lomatiol donne des sels du type $C^{15}H^{13}O^4M$, en général bien cristallisés : $(C^{15}H^{13}O^4)^2Ba + H^2O$, $(C^{15}H^{13}O^4)^2Ca + H^2O$; $C^{15}H^{13}O^4Ag + H^2O$.

Il renferme deux groupes OH, car il donne un dérivé diacétylé fondant à 82°. Oxydé par le mélange chromique, il donne de l'acide phtalique et de l'acide acétique.

Dissous dans l'acide sulfurique, le lomatiol fournit une liqueur qui, versée dans l'eau, laisse

---

(1) Hooker. — *Ibid.*, **69**, 1381.

déposer des lamelles de formule $C^{15}H^{12}O^{3}$ et qui, d'après Hooker, est la déhydro-β-lapachone. Si on laisse la solution sulfurique longtemps au repos, on obtient l'oxy-β-lapachone en aiguilles rouges, fondant à 204°, d'après les schémas

O
— CH = CH — C(CH³)(CH³)
— OH OH
O

Lomatiol

O — C = (CH³)²
— CH = CH
= O
O

Déhydro-β-lapachone

O — C = (CH³)²
— CH² — CH
= O OH
O

Oxy-β-lapachone

D'après Hooker, la constitution du lomatiol ne saurait être mise en doute, car l'oxy-β-lapachone obtenue à partir du lapachol [1] est identique à celle obtenue en partant du lomatiol.

BIXINE

La bixine est la matière colorante du rocou (*Bixa orellana*). Signalée pour la première fois par Chevreul [2], elle a été depuis l'objet de nombreux travaux [3]. Les plus importants sont ceux de Etti [4], récemment confirmés par ceux de Zwick [5].

Préparation (**d'après Zwick**). — Le rocou purifié et séché est traité 24 heures dans un

---

(1) L'oxy-β-lapachone a été obtenue par Hooker en bromant le lapachol, traitant la bromo-β-lapachone ainsi formée par la soude à 1 $^0/_0$ et déshydratant, par SO^4H^2, le dioxyhydrolapachol produit.

(2) *Leçons de Chimie appliquée à la teinture.*

(3) John. — *Chem. Schriften*, II. 37 ; Boussingault. — *Ann. de Chimie et de Phys.* (II), **28**. 440 ; Preisser. — *Ann. der Chemie und Pharm.*, **52**. 382 ; Kerndt. — *Jahresber.*, 1849, p. 475 ; Piccard. — *Dingl. Polyt. Journ.*, **162**. 139 ; Schweiz. — *Polyt. Zeitsch.*, 1861, p. 94 ; Bolley et Mylius. — *Journ. prakt. Chemie*, **93**, 359 ; Stein — *Ibid*, **102**, 175.

(4) Etti. — *Berichte*, **7**, 446 ; **11**, 864.

(5) Zwick. — *Arch. für pharmacie.* **238**, 58-81. (Année 1900).

appareil extracteur avec du chloroforme. Après avoir chassé le solvant par distillation, le résidu, évaporé à sec au bain-marie, est à nouveau épuisé dans un Soxhlet avec une petite quantité de ligroïne bouillante pendant quatre à cinq heures. Le résidu, insoluble dans la ligroïne, est encore épuisé avec le chloroforme, jusqu'à ce que celui-ci ne se colore plus. Les cristaux sont enfin dissous. Ceux-ci sont séparés après refroidissement, séchés, lavés avec la ligroïne, séchés à nouveau et cristallisés dans le chloroforme. On les lave pour terminer avec un peu de chloroforme et on les sèche.

Propriétés. — La bixine forme des cristaux violets, à reflets bronzés fondant à 189°. Elle est insoluble dans l'eau, difficilement soluble dans l'éther, l'alcool, la benzine, le tétrachlorure de carbone, l'acide acétique, plus facilement soluble dans le chloroforme. Elle correspond à la formule $C^{28}H^{34}O^{5}$. Elle est soluble en bleu-bleuet dans l'acide sulfurique ; l'eau précipite cette solution en vert foncé sale. Elle réduit la liqueur de Fehling à froid. Les oxydants tels que l'acide azotique concentré et le permanganate, réagissent énergiquement et donnent surtout de l'acide oxalique.

Une solution alcaline de bixine se décolore

par l'amalgame de sodium ; de cette solution, l'acide sulfurique précipite une substance résineuse à odeur de citron qui abandonne à l'éther une matière incolore paraissant correspondre à la composition $C^{28}H^{40}O^{7}$ et qui donne des sels alcalino-terreux amorphes.

Par l'action du phosphore et de l'acide iodhydrique, on obtient une résine soluble dans l'alcool, l'éther et l'acide acétique de formule $C^{28}H^{40}O^{4}$.

Par distillation avec la poudre de zinc, on obtient un carbure $C^{14}H^{14}$ bouillant à 270-280° et une portion volatile avec la vapeur d'eau composée de métaxylène et de méthyltoluène.

La bixine renferme deux groupes OH et fournit par suite deux séries de sels. Les sels alcalins (potassium et sodium) cristallisent avec $2H^{2}O$ et sont, par suite, du type $C^{28}H^{32}O^{5}M + 2H^{2}O$ et $C^{28}H^{32}O^{5}M^{2} + 2H^{2}O$.

Des recherches récentes de Zwick, il résulte également que la bixine, en plus des deux groupes OH, contient encore un groupe méthoxy et un groupe en C^{27}; ce dernier comprend au moins un groupe en C^{16} qui donne naissance par l'action de la vapeur d'eau sous pression à de l'acide palmitique. Ce même groupe C^{27} paraît contenir également un noyau aromatique. L'ensemble de

ses recherches a conduit Zwick à la formule :

$$\underset{\substack{/\!/ \quad \backslash\!\backslash \\ O \qquad O}}{C^{27}H^{29}} \begin{matrix} \diagup OH \\ -OH \\ \diagdown OCH^{3} \end{matrix}$$

Au point de vue tinctorial, la bixine teint directement le coton, la laine et la soie en donnant des nuances rouge orangé.

DEUXIÈME PARTIE

GLUCOSIDES COLORANTS

Dans cette seconde partie, nous étudierons très rapidement les glucosides colorants. Disons tout de suite que ces glucosides sont, dans la plupart des cas, beaucoup moins connus que leurs produits de dédoublement.

Il en est un grand nombre qui ont été simplement signalés ; tel est, pour ne prendre qu'un exemple, le cas du glucoside de la fleur du cotonnier qui, par dédoublement, engendre la gossipétine. Pour beaucoup d'autres aussi, la bibliographie est extrêmement limitée et se borne simplement à cette mention « la matière colorante existe dans la plante sous forme de glucoside ».

Nous dirons quelques mots des mieux connus.

ACIDE RUBÉRYTHRIQUE

Glucoside de la garance qui, par dédoublement, donne l'alizarine. Isolé par Rœchleder.

Préparation. — Une décoction chaude de racine de garance est précipitée successivement

par l'acétate neutre et par l'acétate tribasique de plomb. Le deuxième dépôt, bien lavé, est décomposé par l'acide sulfhydrique qui précipite le plomb en excès en même temps que la majeure partie de l'acide rubérythrique. Après lavage à l'eau froide, on épuise par l'alcool bouillant et la solution alcoolique est concentrée au bain-marie. On reprend par l'eau, on ajoute un peu d'eau de baryte et on sépare le dépôt blanc qui se forme, puis on augmente la dose de baryte afin de précipiter l'acide rubérythrique sous forme de flocons rouge cerise foncé (sel de baryte). Ces flocons sont dissous dans l'acide acétique étendu ; la solution presque neutralisée par l'ammoniaque est précipitée par l'acétate tribasique de plomb. On met le précipité en suspension dans l'alcool. On reprécipite par H^2S, on chauffe et on filtre. L'acide rubérythrique se sépare par refroidissement sous forme de cristaux jaune clair [1].

Propriétés. — Prismes soyeux de formule $C^{20}H^{22}O^{11}$, très solubles dans l'eau chaude, peu solubles dans l'eau froide, solubles dans l'alcool et l'éther. L'acide rubérythrique fournit un dérivé octa-acétylé fondant à 230°.

---

(1) Schützenberger. — *Traité des matières colorantes.*

Il ne teint pas les mordants. Constitution :

$$C^{14}H^{6}O^{2}\left\langle\begin{matrix}OC^{6}H^{7}O(OH)^{4}\\O.C^{6}H^{7}O.(OH)^{4}\end{matrix}\right.$$

ou

$$C^{14}H^{6}O^{2}\left\langle\begin{matrix}O.C^{12}H^{14}O^{3}(OH)^{7}\\OH\end{matrix}\right.$$

GLUCOSIDES DE LA QUERCÉTINE ET DE SES DÉRIVÉS

La quercétine est extrêmement répandue dans le règne végétal où elle se rencontre presque toujours en combinaison avec le tanin. De nombreux glucosides ont été signalés, les mieux connus sont le quercitrin, la rutine identique avec la sophorine, la robinine, le viola-quercitrin, l'osyrithrine et la myrticolorine.

QUERCITRIN

Le quercitrin a été isolé pour la première fois par Chevreul en faisant bouillir pendant 15 minutes une partie de quercitron avec 15 parties

d'eau ([1]). Peu de temps après Bolley, décrivit la même substance, mais, peut-être pour lui donner quelque apparence de nouveauté, il abandonna l'ancien nom pour celui d'acide quercitrique ([2]).

Lorsqu'on veut se procurer du quercitrin en quantité notable, on doit partir de la flavine commerciale ou extrait de quercitron. En chauffant cet extrait avec une grande quantité d'eau et filtrant bouillant, on voit bientôt se déposer, par refroidissement, des paillettes nacrées de quercitrin pur. Il est presque insoluble dans l'eau froide, un peu plus dans l'eau chaude (1 partie dans 280 parties d'eau à l'ébullition), soluble dans 3,5 p. d'alcool absolu bouillant, moins soluble dans l'éther (1 partie se dissout dans 123 parties). Les alcalis fixes et l'ammoniaque le dissolvent en jaune verdâtre, mais la solution ammoniacale brunit rapidement à l'air.

Le quercitrin, à l'état solide, est très stable au contact de l'air. Il forme de petites tables rectangulaires jaune clair tout à fait inodores, mais

---

([1]) Chevreul. — *Leçons de Chimie appliquée à la teinture.*

([2]) Bolley. — *Annales de Liebig*, XXXVII, 101.

légèrement amères. La solubilité dans l'eau est suffisante pour que sa réaction soit légèrement acide. Les solutions abandonnées dans le vide sur SO^4H^2, donnent un hydrate à $3H^2O$; à 100° il perd $2H^2O$ et devient anhydre vers 125-130°.

Sous l'influence des acides, il se dédouble facilement à l'ébullition en une molécule de rhamnose et une molécule de quercétine, ce qui fixe sa constitution :

$$C^{21}H^{22}O^{12} + H^2O = C^6H^{14}O^6 + C^{15}H^{10}O^7$$

La solution aqueuse de quercitrin précipite en jaune roux par l'eau de baryte. La plupart des solutions métalliques se comportent de la même façon, tels sont l'acétate de plomb, l'acétate de cuivre.

Le chlorure stanneux donne un précipité rouge clair ; l'alun ne fait que colorer la solution en jaune foncé. Le sulfate ferrique donne une coloration vert sale et précipite lentement la liqueur.

Lorsqu'on agite une solution alcoolique de quercitrin contenant de l'argent en dissolution (AzO^3Ag) avec trois fois son volume d'éther, celui-ci se colore en cramoisi, et la coloration diminue lentement d'intensité en même temps que de l'argent métallique se dépose. Lieber-

mann et Hamburger ont décrit des sels alcalins du quercitrin, mais ces sels ne coïncident pas avec la composition exigée par la formule du quercitrin $C^{21}H^{22}O^{12}$ qui est aujourd'hui bien établie par les travaux d'Herzig.

Perkin, en traitant une solution alcoolique de quercitrin par l'acétate de potassium, n'a pas obtenu de précipité par dilution comme cela arrive pour les composés analogues.

Traité par le brome en présence d'acide acétique à froid, le quercitrin fournit un dérivé bromé ; à chaud, il y a dédoublement en quercétine. Ce bromoquercitrin renferme, d'après Liebermann et Hamburger, environ 29 % de brome ; mais cette teneur ne correspond pas à celle qu'exige un dérivé de substitution du composé $C^{21}H^{22}O^{12}$

$$C^{21}H^{19}Br^{3}O^{12} \text{ exige } Br = 34,1\ \%,$$
$$C^{21}H^{20}Br^{2}O^{12} \text{ exige } Br = 25,6.$$

Il est bien cristallisé et consiste peut-être en un mélange de dérivés di et tribromé.

Le chlore réagit aussi sur le quercitrin en solution dans l'eau : il se forme un composé jaune qui contient du chlore, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, mais ces dissolutions, par évaporation, abandonnent une masse amorphe.

RUTINE

La rutine est très répandue dans le règne végétal. Elle a été retirée, pour la première fois, des feuilles du *Ruta graveolens* par Weiss. Depuis on l'a extraite d'un grand nombre de plantes, mais dans un état de pureté souvent imparfait qui a fait décrire ce même produit sous de nombreuses dénominations parmi lesquelles nous devons citer celles de méline ou phytoméline, et de sophorine (1).

Extraction d'après Weiss et Bornhäger. — On fait bouillir les feuilles sèches et coupées de la rue avec de l'acide acétique pendant une demi-heure, on filtre à chaud et on abandonne au refroidissement. La rutine se dépose sous forme de fines aiguilles micro-

(1) Weiss. — *Berz. Jahresb.*, **23**. 513; Förter. — *Berichte*, **15**, 217, **18**; Borntrager. — *Ann. de Liebig*, **53**, 835; Hlasiwetz et Rœchleder. — *Annales de Liebig*, **82**. 187; Filhol. — *Jahresb. über die Fortschritte der Chemie*, 1863, 594; Schunck. — *Jahresb., über die Fortschritte der Chemie* 1859, 527 et *Chem. Soc*, **53**, 264; **67**, 31; Stein. — *Jour. f. pr. Chemie*. **58**. 399; **85**, 351; **88**, 280; Spiess et Sostmann. — *Jahresb. über die Fortschritte der Chemie*. 1865, 587; Plugge. — *Berichte*, **27**, [2] 884; Zwenger et Droke. — *Ann. de Liebig*, 123-145.

scopiques. On les recueille, on lave à l'eau froide et on dissout à l'ébullition dans un mélange de 4 parties d'eau et de 1 partie d'acide acétique. La liqueur filtrée laisse déposer, après quelques jours, la rutine bien cristallisée. On lave à l'eau froide, on dissout dans 6 fois son poids d'alcool bouillant en ajoutant un peu de charbon animal, on filtre, on étend la solution avec $\frac{1}{8}$ d'eau, on distille l'alcool et on laisse cristalliser dans un endroit frais.

D'après Zwenger et Dronke, l'extrait acétique de la rue contient de la rutine qui renferme entre autres impuretés, un corps résineux verdâtre. On purifie facilement la rutine ainsi obtenue par des cristallisations, par dissolution dans l'alcool et addition d'acétate de plomb neutre, acidifié par des gouttes d'acide acétique. La liqueur filtrée, séparée du plomb en excès par H^2S, fournit par évaporation de la rutine qu'on fait cristalliser dans l'eau et qu'on épuise ensuite par l'éther, dans lequel elle est complètement insoluble. On termine en faisant cristalliser dans l'eau.

Propriétés. — La rutine ainsi préparée est en fines aiguilles d'un jaune clair, peu solubles dans l'eau froide. La solution à chaud est plus grande (une partie dans 170 parties d'eau bouillante). Elle se dissout dans 5 parties d'al-

cool et dans 355 parties d'éther. Elle est presque insoluble dans le chloroforme, le sulfure de carbone et la benzine. Ses solutions sont jaunes et se décolorent par addition d'acide. Par ébullition avec l'acide sulfurique, la rutine se décompose, mais beaucoup plus lentement que le quercitrin, en quercétine et sucre (rhamnose), d'après l'équation

$$C^{27}H^{32}O^{16} + 3H^2O = C^{15}H^{10}O^7 + 2\,C^6H^{14}O^6$$

La rutine cristallise avec $2\,H^2O$. Elle perd $\frac{1}{2}$ H^2O à 100° et ne devient anhydre qu'au-dessus de 150°. Elle fond vers 190°.

Elle se dissout en jaune dans les alcalis et la coloration s'accentue à chaud. Perkin a obtenu des sels de potassium et de sodium en traitant la solution alcoolique et chaude de rutine par une solution alcoolique d'acétate alcalin. Ce sont des poudres jaunâtres correspondant aux formules $C^{27}H^{31}O^{16}K$ et $C^{27}H^{31}O^{16}Na$. Le chlorure de calcium, l'acétate de plomb en grand excès donnent des précipités dont l'étude est encore à faire. Les seules données qu'on ait à ce sujet sont déjà anciennes et ne paraissent pas s'accorder avec la nouvelle formule de la rutine. Le chlorure ferrique donne une coloration verte. Si on traite la solution de rutine dans l'alcool par

l'azotate d'argent et si on agite la liqueur avec de l'éther, celui-ci se colore en jaune et non en cramoisi comme cela arrive avec le quercitrin. De plus, le chlorure stanneux donne un précipité jaune. La rutine ne réduit pas la liqueur de Fehling. Le brome attaque la rutine, mais on obtient seulement des produits amorphes ; le chlore la dissout assez rapidement : la solution ainsi obtenue n'abandonne par évaporation que des matières brunes qui se rapprochent, par quelques-unes de leurs propriétés, de certains tanins.

ROBININE

Glucoside étudié par Zwenger et Dronke [1]. Ils l'ont retiré du *Robinia pseudo-acacia*.

Préparation. — Les fleurs fraîches sont bouillies avec de l'eau, puis la liqueur décantée. On exprime fortement et on épuise avec cette première décoction une nouvelle quantité de fleurs. Quand on a recommencé 6 ou 8 fois la même opération, on évapore les liqueurs à consistance sirupeuse, puis on fait bouillir le résidu à plusieurs reprises avec de l'alcool. Celui-ci est

---

(1) *Annales de Liebig*, Sup. I. 257.

ensuite distillé ; le résidu, abandonné pendant quelque temps, laisse bientôt déposer une substance cristalline qui n'est autre que la robinine plus ou moins pure.

Pour la purifier, on lave à l'alcool froid et on dissout dans l'eau bouillante. On précipite par l'acétate de plomb les matières étrangères, on filtre, on précipite l'excès de plomb par H^2S, et on fait cristalliser plusieurs fois dans l'eau bouillante.

Propriétés. — La robinine est en fines aiguilles soyeuses de couleur paille et correspond, d'après Zwenger et Dronke, à la formule $C^{25}H^{30}O^{16}$, mais cette formule n'a subi aucune vérification et sera vraisemblablement, à la suite de nouvelles recherches, remplacée par une autre qui rendra mieux compte du dédoublement de ce glucoside sous l'influence des acides. Ce dédoublement donne 38 $^0/_0$ de quercétine et une matière sucrée $C^6H^{12}O^6$ qui n'a pas encore été identifiée. La robinine contient 5,5 H^2O de cristallisation, devient anhydre lorsqu'on la chauffe vers 100°. Elle fond à 195°. Par refroidissement elle se prend en une masse amorphe. A plus haute température, elle distille en fournissant un liquide jaune riche en quercétine. Elle est peu soluble dans l'eau froide, mais sa solubilité

est beaucoup plus grande à chaud. Peu soluble dans l'alcool, presque insoluble dans l'éther.

Les alcalis libres ou carbonatés la dissolvent en se colorant en jaune d'or. Elle réduit la liqueur de Fehling et se laisse facilement oxyder par l'acide azotique. On obtient alors de l'acide picrique et l'acide oxalique. Le chlorure ferrique donne une coloration brun foncé.

VIOLAQUERCITRIN

Étudié par Mandeline [1] qui l'a retiré du *Viola tricolor variensis*. La plante bien pulvérisée est épuisée par 2 fois son poids d'alcool à 96 °/₀ à chaud. L'extrait alcoolique est filtré et l'alcool distillé. Le résidu de la distillation coloré en vert sombre est repris par l'eau chaude. La solution brun-foncé ainsi obtenue est alors agitée avec de la benzine. Le violaquercitrin se dépose sous forme de petites aiguilles jaunes qu'on lave d'abord avec de l'eau additionnée d'une petite quantité de benzine, puis avec de l'eau pure.

Ces cristaux sont très solubles dans les alcalis en jaune, moins solubles dans l'eau chaude.

---

(1) *Pharm. Zeits. für Russland*, **22**, (1883), 329.

Les solutions aqueuses déposent le violaquercitrin sous forme cristalline par refroidissement.

Traité par l'acétate de potassium en solution alcoolique, le violaquercitrin fournit un dérivé monopotassique $C^{27}H^{25}O^{15}K$. La formule qui en résulte pour le glucoside paraît rendre compte de la décomposition qu'il éprouve en milieu acide. Mandeline, dans son mémoire, donne l'équation de décomposition suivante

$$\underset{\text{Violaquercitrin}}{C^{42}H^{42}O^{24}} + 5\,H^2O = \underset{\text{Quercétine}}{C^{24}H^{16}O^{11}} + \underset{\text{Glucose}}{3\,C^6H^{12}O^6}$$

équation qui doit être transformée, d'après la formule admise pour la quercétine $C^{15}H^{10}O^7$, en

$$C^{27}H^{26}O^{15} + 4\,H^2O = C^{15}H^{10}O^7 + 2\,C^6H^{12}O^6$$

Le violaquercitrin ne réduit pas la liqueur de Fehling.

OSYRITHRINE

L'osyrithrine est le glucoside du sumac du Cap (*Osyris compressa*). Il a été isolé et étudié par Perkin (1).

Préparation. — Les feuilles du sumac du Cap sont épuisées dans un appareil Soxhlet

(1) *Chem. Soc.*, **71**, 1897. 1131.

d'abord avec de l'éther pour éliminer les résines et la chlorophylle, ensuite avec de l'alcool qui dissout le glucoside et les différents tanins. Cet extrait alcoolique, de couleur brune, est évaporé jusqu'à un faible volume, puis jeté dans l'eau. Le mélange est alors extrait avec de l'éther, et la petite quantité d'alcool encore présente chassée par distillation. Le liquide qui reste prend alors par refroidissement une consistance semi-solide, par suite de la formation de cristaux. Ceux-ci sont recueillis, essorés à la trompe et lavés plusieurs fois avec de l'éther, du chloroforme, de l'alcool dilué, jusqu'à ce que le liquide obtenu soit incolore. On termine par deux ou trois cristallisations dans l'alcool dilué, puis par une cristallisation dans l'eau bouillante.

La substance séchée à 130° correspond à la formule $C^{27}H^{30}O^{17}$ et se dédouble par les acides d'après l'équation

$$\underset{\text{Osyrithrine}}{C^{27}H^{30}O^{17}} + 2\,H^{6}O = \underset{\text{Quercétine}}{C^{15}H^{10}O^{7}} + \underset{\text{Glucose}}{2\,C^{6}H^{12}O^{6}}$$

L'osyrithrine forme des aiguilles jaune pâle insolubles à froid et difficilement solubles à chaud dans l'eau bouillante, facilement solubles dans l'alcool. Elle fond à 185°. L'addition de

chlorure ferrique à sa solution produit une coloration vert sombre et celle d'acétate de plomb donne un précipité jaune orangé. Elle est soluble en jaune dans les alcalis.

L'osyrithrine est très voisine du violaquercitrin de Mandeline; toutefois si elle donne les mêmes produits de décomposition, la quantité de quercétine produite est notablement différente. Le violaquercitrin donne, en effet, d'après l'équation de décomposition qui figure dans le mémoire de Mandeline, 51,69 °/₀ de quercétine, tandis que l'osyrithrine en donne seulement 48,24 °/₀.

MYRTICOLORINE

La myrticolorine a été retirée par Smith de l'*Eucalyptus macrorhyncha* (famille des myrtacées), mais ce savant ne décrit pas dans son mémoire le procédé qui lui a permis de l'isoler. C'est une poudre peu soluble dans l'eau, d'un jaune clair, et dont la solution se colore en vert noirâtre par le chlorure ferrique, et en jaune par l'acétate de plomb.

Elle est soluble en jaune orangé dans les alcalis et correspond à la formule $C^{27}H^{28}O^{16}$.

Elle fond à 179° en donnant une masse sirupeuse fortement colorée.

Par hydrolyse, elle fournit 1 molécule de quercétine et 2 molécules de galactose.

$$C^{27}H^{28}O^{16} + 3H^2O = C^{15}H^{10}O^7 + 2C^6H^{12}O$$

RHAMNINE ET XANTHORHAMNINE

Historique. — Ce fut Persoz qui, dans son traité de l'*Impression des tissus* attira l'attention sur ce fait que les décoctions de graines de Perse, abandonnées longtemps à elles-mêmes subissaient une fermentation alcoolique en même temps qu'elles déposaient une substance cristalline très peu soluble. On en pouvait conclure l'existence d'un glucoside soluble dans l'eau, susceptible de se dédoubler sous l'influence d'un ferment ou par le contact prolongé avec l'eau, en sucre qui fermente et en matière jaune insoluble (1).

La question fut étudiée par Gellaty (2) qui, au moyen de l'alcool, put isoler une matière cristalline jaune, formée d'aiguilles soyeuses, insipides, se dissolvant bien dans l'eau froide et

(1) Orthiel constata la même réaction en chauffant une décoction de graines de Perse avec SO^4H^2. Voir à ce sujet : *Bulletin de Mulhouse*. t XXX, p. 16.

(2) *Edimb. new. Phil. Jour*, t, VII. p. 252.

l'alcool mais insolubles dans l'éther. En traitant une solution de ce composé à l'ébullition avec de l'acide sulfurique étendu, il put la dédoubler en une matière colorante et en un sucre, qu'il prit pour du glucose. Le glucoside reçut le nom de xanthorhamnine et le colorant celui de rhamnétine.

Schützenberger et Bertèche [1] entreprirent, quelques années plus tard, d'intéressantes expériences dans le but de compléter les données de leurs prédécesseurs. D'après ces savants, les graines de Perse réduites en poudre grossière et épuisées par l'alcool chaud, dans un appareil de déplacement, donnent un liquide qui, abandonné à l'évaporation spontanée, se prend en masse cristalline. Celle-ci étant exprimée laisse une eau-mère qui, après concentration, fournit un nouveau dépôt de cristaux beaucoup moins abondants et une eau-mère brune et sirupeuse. L'eau-mère, au bout de quelques mois, peut se prendre en une masse formée de grains volumineux, arrondis, composés d'aiguilles groupées au centre.

La première cristallisation, lavée à l'alcool froid, puis dissoute dans l'alcool chaud, donne

(1) *Bulletin de Mulhouse*, t. XXXV, p. 455, voir aussi *Dictionnaire de Würtz*, art. « *Rhamnus* » par SCHÜTZENBERGER.

une solution qui, après refroidissement et addition d'un peu d'éther, dépose d'abondantes aiguilles d'un jaune d'or pur. Ce corps est identique à la rhamnégine de Lefort [1] et à la xanthorhamnine de Gellaty. Il est très soluble dans l'eau et l'alcool, peu soluble dans l'éther, la benzine et le sulfure de carbone, sans saveur et sans odeur ; il ne fermente pas et ne réduit pas le réactif de Fehling ; il fond à une température assez élevée en un liquide transparent jaune foncé, puis se décompose un peu au dessus de son point de fusion, chauffé sur une lame de platine, il se boursoufle et brûle avec flamme en laissant un résidu de charbon. La moyenne des analyses a donné : carbone = 52.5, H = 6,10. La solution aqueuse de ce corps additionnée de 0,5 °/₀ d'acide sulfurique et chauffée au bain marie à 100° se trouble et donne en très peu de temps un abondant précipité jaune. Lorsque la réaction est terminée on filtre, on lave à l'eau, à l'alcool et à l'éther.

Le dépôt jaune est constitué par la rhamnétine.

Les cristaux que les eaux-mères de la xan-

---

(1) *Comptes rendus de l'Acad. des Sciences*, t. LXIII, p. 840.

thorhamnine laissent déposer après un temps plus ou moins long, paraissent identiques après purification avec les cristaux du premier dépôt, mais ils s'en distinguent par la nature du produit de dédoublement fourni par l'action de l'acide sulfurique.

Celui-ci ressemble beaucoup à la quercétine, mais s'en distingue par sa composition. L'analyse donne, en effet, C = 61,6 et H = 4,55. Quant à la matière sucrée qui accompagne la rhamnétine, elle fut considérée par Schützenberger comme un sirop épais incristallisable, fort déliquescent et hygroscopique, de saveur sucrée très prononcée, ne réduisant pas la liqueur de Fehling, et ne fermentant pas avec la levure. A l'état anhydre, ce sirop aurait pour composition $C^6H^{12}O^5$ et serait dextrogyre $[\alpha]_D = +26°$.

Séché dans le vide, il correspondrait à $C^6H^{14}O^6$.

Afin d'éviter toute confusion, Schützenberger proposa de considérer les deux glucosides comme isomères et de les désigner sous le nom de α-rhamnine et β-rhamnine, les matières colorantes obtenues par dédoublement étant alors les rhamnétines α et β.

La rhamnine α correspond alors à la xanthorhamnine de Gellaty et à la rhamnégine de

Lefort. Les travaux de Liebermann et O. Hörmann (1) confirmèrent les données de Schützenberger concernant la rhamnine α. Presque en même temps, Behrend (2) put identifier le sucre qui prend naissance dans son dédoublement avec l'isodulcite, sucre pour lequel Liebermann et O. Hörmann avait créé le nom de *rhamnodulcite*.

Ce ne fut qu'avec les travaux d'Herzig que la question fut un peu éclaircie. Reprenant les travaux de ses devanciers, ce savant put établir bien nettement l'existence de deux glucosides dans les graines de Perse (3) en étudiant avec soin les produits de dédoublement. Il réussit, en effet, à extraire un glucoside qui, par décomposition à l'aide de l'acide sulfurique étendu, se comportait autrement que la xanthorhamnine. La matière colorante ainsi obtenue donne un dérivé acétylé fondant à 169-170°, tandis que le dérivé correspondant de la rhamnétine fond à 183-185°. Par saponification, il donne environ 61,7 % de matière colorante tandis que l'acétyl-

---

(1) *Annales de Liebig*, t. CXCVI. p. 299 ; *Berichte*, t. II, p 952.

(2) *Berichte*, t. II, p. 1353.

(3) *Monatshefte für Chemie*, t. IX, p. 548.

rhamnétine devrait en donner, en chiffres ronds, 65 %.

D'après cet auteur, on peut considérer ce composé comme un glucoside mixte se dédoublant en donnant un mélange de rhamnétine (α) et de quercétine qu'on peut aisément séparer par cristallisation fractionnée. Afin d'établir ce fait, il a pu, en acétylant un mélange à parties égales de quercétine et de rhamnétine, obtenir un dérivé acétylé possédant tous les caractères du produit préparé en prenant pour point de départ le colorant provenant du dédoublement du glucoside.

Cette propriété que possèdent la rhamnétine et la quercétine de donner des combinaisons doubles, paraît du reste assez générale. Par cristallisation d'un mélange à parties égales d'acétyl-éthyl-rhamnétine et d'acétyl-éthyl-quercétine, on obtient une combinaison double bien définie qui, après trois cristallisations, fond à 145-146°.

Notons en passant qu'Herzig, tout comme Schützenberger, propose de simplifier la nomenclature des composés dont nous avons parlé. Il admet, dans les graines jaunes, l'existence de deux glucosides : l'un se dédoublant en rhamnétine pour lequel il adopte le nom de xan-

thorhamnine, l'autre se dédoublant en un mélange de rhamnétine et de quercétine et qu'il appelle la rhamnine.

Si nous ajoutons encore que Kane a retiré des graines de Perse une substance, à laquelle il donne le nom de *chrysorhamnine*, que Fleury (1) appelle *rhamnine*, une substance extraite du nerprun et Buchner (2), *rhamnoxanthine*, celle retirée de l'écorce et des graines de bourdain et du nerprun ; et si, suivant bien des vraisemblances, nous rappelons que la plupart de ces composés sont identiques à la xanthorhamnine et à la rhamnine d'Herzig ou à leurs produits de dédoublement, on serait bien en droit de s'étonner que tant de noms désignent si peu de corps, et qu'un seul d'entre eux s'applique à des composés incontestablement différents. Et cependant, à l'heure actuelle, malgré la Convention de Genève, les noms se multiplient toujours et la liste des nouveaux venus est, nous le craignons, beaucoup plus longue que celle des espèces chimiques nouvelles !

Nous ferons remarquer toutefois que les travaux d'Herzig sont loin d'avoir résolu la question. Car si la xanthorhamnine de Herzig

---

(1) *Journ. für prakt. Chem.*, LXXXV, p. 351.
(2) *Journ. de Pharmacie*, 3e série, XXIV, p. 50.

est bien identique avec la rhamnine α de Schützenberger, il ne semble pas qu'on puisse confondre la rhamnine β de ce dernier auteur avec la rhamnine d'Herzig. En effet, les résultats analytiques concernant les produits de décomposition sont sensiblement différents ; on a

	Produits de décomposition de la rhamnine d'Herzig		Produit de décomposition de la rhamnine β de Schützenberger.
	Quercétine	Rhamnétine	
C.	59,60	60,75	61,6
H.	3,34	3,79	4,55

Les nombres trouvés par Schützenberger correspondent presque exactement à ceux exigés par un éther diméthylique de la quercétine, comme par exemple la rhamnazine. Un tel composé exigerait en effet :

$$C = 61,8 \quad H = 4,24$$

Tout récemment MM. Charles et Georges Tanret [1] ont repris l'étude de l'un des glucosides des graines jaunes, la xanthorhamnine. Tandis que les auteurs précédents s'étaient surtout préoccupés des matières colorantes obtenues dans le dédoublement de ce glucoside, ces chimistes ont porté leur attention sur les matières sucrées et,

(1) *Bulletin Soc. Chimique.* Paris 1899, p. 1065.

comme nous le verrons plus loin, il semble qu'ils aient trouvé là un vaste champ d'expériences qui, sans aucun doute, réservera plus d'une surprise et demandera de longues heures d'études.

Formule de la xanthorhamnine. — Les premières données à ce sujet sont celles de Gellaty. Se basant sur la décomposition de la xanthorhamnine en sucre et rhamnétine, ce chimiste représente la réaction d'après l'équation :

$$\underbrace{C^{23}H^{28}O^{14}}_{\text{Xanthoramnine}} + 3\,H^2O = \underbrace{C^{12}O^{24}H^{12}}_{\text{Sucre}} + \underbrace{C^{11}H^{10}O^5}_{\text{Rhamnétine}}$$

Des analyses faites avec soin par Schützenberger l'ayant conduit à regarder la rhamnétine comme correspondant à la formule brute $C^{12}H^{10}O^5$, la composition de la xanthorhamnine devient, par suite, $C^{24}H^{28}O^{14}$.

Toutefois Schützenberger n'admet pas ces résultats et, dans son article « Rhamnus » dans le *Dictionnaire de Würtz*, 1er supplément, il donne la relation :

$$C^{24}H^{32}O^{13} + 3\,H^2O = C^{12}H^{10}O^5 + 2\,C^6H^{14}O^6.$$

La formule donnée par Liebermann et Hörmann, savoir $C^{48}H^{66}O^{29}$, est, somme toute, identique a celle de Schützenberger, car elle ne s'en différence que par $^1/_2$ H^2O en plus.

Par suite des travaux de Herzig, qui ont définitivement fixé la composition de la rhamnétine, la formule la plus vraisemblable pour la xanthorhamnine semble être $C^{28}H^{36}O^{17}$, la décomposition en rhamnose et rhamnétine pouvant être alors exprimée par la relation :

$$C^{28}H^{26}O^{17} + 2H^2O = C^{16}H^{12}O^7 + 2O^6H^{14}O^6.$$

Propriétés. — Suivant Liebermann et Hörmann, la xanthorhamnine, en solution concentrée dans l'alcool, se combine à la potasse et donne un sel tétrapotassique de formule $C^{48}H^{62}K^4O^{29}$ sous forme de précipité jaune. Ce composé qui renferme 12,39 de K, ne paraît pas correspondre à une formule simple si l'on admet la formule $C^{28}H^{36}O^{17}$.

Perkin, en faisant réagir sur la xanthorhamnine une solution alcoolique d'acétate de potassium, a obtenu un sel amorphe jaune orangé soluble dans l'eau froide, peu soluble dans l'alcool. Il renferme 3,46 $^0/_0$ de potassium et correspond à la formule :

$$(C^{28}H^{36}O^{15})\ (C^{28}H^{35}O^{17}K).$$

Il est à remarquer que comme cela a lieu avec la rhamnétine et la rhamnazine, une double molécule de glucoside intervient et, dans ces deux

molécules, un atome seulement d'hydrogène est remplacé par un atome de métal (1).

La xanthorhamnine se dédouble sous l'influence des acides en donnant non seulement de la rhamnétine et du rhamnose, mais différents sucres dérivant les uns des autres par hydratation. Le premier terme de la série paraît être un saccharotriose nouveau auquel MM. C. et G. Tanret ont donné le nom de rhamninose. Celui-ci se dédouble même par une hydrolyse ménagée (par SO^2H^4 à 0,5 $^0/_0$) en un mélange de galactose et de rhamnose. C'est pourquoi on ne peut s'adresser à l'hydrolyse de la xanthorhamnine pour le préparer à l'état de pureté.

APIINE

C'est un glucoside de l'apigénine qu'on rencontre dans le persil (2).

Préparation. — Le produit brut peut être purifié plusieurs fois par cristallisation dans l'alcool.

---

(1) *Chem. Soc.* (1898), p. 697.

(2) Pour la bibliographie, voir V. Thomas. — *Les matières colorantes naturelles*. p. 82. (Apigénine). Consulter aussi A. G. Perkin, *Chem. Soc.*, 1900, p. 416.

Propriétés. — On obtient ainsi des aiguilles blanches, fondant à 228°, solubles dans l'alcool et dans l'eau, surtout à chaud, insolubles dans l'éther, solubles dans les alcalis.

L'apiine correspond à la formule $C^{27}H^{32}O^{16}$. Lorsqu'on la traite par l'acide nitrique, on obtient un dérivé mononitré $C^{21}H^{21}O^{11}AzO^{2}$, renfermant une molécule de glucose de moins que l'apiine, et correspondant à un nouveau glucoside l'*apigétrine*.

La décomposition par les autres acides donne deux molécules de glucose et une molécule d'apigénine.

$$C^{27}H^{32}O^{16} + H^{2}O = 2\,C^{6}H^{12}O^{6} = C^{15}H^{10}O^{6}$$

VITEXINE

La vitexine a été isolée du *Vitex littoralis* par A.-G. Perkin (1) où elle se trouve sous forme de glucoside.

Préparation. — La plante, convenablement divisée, est épuisée par 10 fois son poids d'eau bouillante.

La décoction brune ainsi obtenue est évaporée

---

(1) *Chem. Soc.*, **73**, 1019 ; *ibid.*, 1900, p. 416

jusqu'à consistance sirupeuse, et ce sirop est épuisé par l'alcool. Le liquide filtré évaporé à sec donne un résidu orangé, visqueux et transparent, constitué par un glucoside qu'on dédouble par l'acide chlorhydrique.

Le dédoublement du glucoside est extrêmement pénible. On prépare un produit pur en faisant bouillir avec l'acide chlorhydrique pendant trois semaines. La liqueur devient rouge et, après refroidissement, on obtient un résidu qu'on traite par l'alcool bouillant. Il se forme ainsi une poudre cristalline jaune qu'on lave à l'alcool jusqu'à ce que celui-ci passe incolore.

La vitexine ainsi obtenue est recueillie ; dans la solution, il reste une autre matière colorante, dérivé de la vitexine : l'*homovitexine*.

La vitexine brute est purifiée par traitement avec une solution bouillante de carbonate de soude dans l'alcool dilué, et précipitation ultérieure de la solution alcaline par addition d'acide.

Propriétés. — La vitexine correspond à la formule $C^{15}H^{14}O^{7}$. Elle est constituée par de petites aiguilles prismatiques solubles dans l'alcool, l'acétone, l'acide acétique, l'eau, le nitrobenzène, insolubles dans l'éther et le benzène.

La vitexine donne, par traitement à l'anhydride acétique, un dérivé $C^{15}H^{9}O^{7}(C^{2}H^{3}O)^{5}$ fon-

dant à 251-252°, soluble dans l'acide acétique, presque insoluble dans l'alcool.

Par fusion alcaline, la vitexine fournit de la phloroglucine, de l'acide acétique et de l'acide parahydroxybenzoïque ; la potasse aqueuse donne de la phloroglucine et de la p.-hydroxyacétophénone.

L'acide nitrique dilué donne de l'acide métadinitroparahydroxybenzoïque, de l'acide picrique et une poudre cristalline en aiguilles jaunâtres fondant à 239-241° de formule $C^{15}H^{6}O^{5}(AzO^{2})^{4}$. Ce composé est un dérivé tétranitré d'un produit d'oxydation de la vitexine. Il est très vraisemblablement identique au dérivé tétranitré de l'apigénine.

La vitexine se laisse facilement éthyler et, si on n'a pas pu isoler l'éther éthylique à l'état de pureté, le produit brut réagit normalement avec la potasse et donne de la para-éthoxybenzaldéhyde, de la phloroglucine et de l'acide para-éthoxybenzoïque.

Au point de vue tinctorial, la vitexine teint les mordants de fer, d'alumine, de chrome et d'étain.

Étant données ces propriétés, A.-G. Perkin considère la vitexine comme un glucoside stable de l'apigénine.

Homovitexine. — Pour la préparer, on évapore les eaux-mères alcooliques d'où se sont déposés les cristaux de vitexine, on reprend le résidu par l'alcool et on fait cristalliser plusieurs fois.

C'est une poudre cristalline jaunâtre fondant à 245-246° de formule $C^{16}H^{16}O^{7}$, soluble dans les alcalis et l'acide sulfurique.

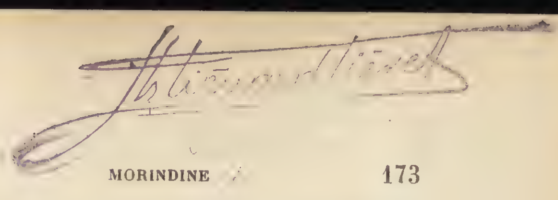
Elle fournit un dérivé acétylé et, par fusion avec les alcalis, elle donne de la phloroglucine et de l'acide parahydroxybenzoïque. Elle ne contient pas de groupe méthoxy, et représente vraisemblablement une méthylvitexine.

MORINDINE

Glucoside du *Morinda citrifolia* préparé la première fois par Anderson (1).

Préparation. — On épuise les racines finement pulvérisées par addition successive d'alcool bouillant. Lorsqu'il ne se dissout plus rien, on décante et on laisse refroidir. La morindine se dépose plus ou moins souillée de morindone, son produit de dédoublement, et d'une résine rougeâtre. On

(1) *Edimb. Phil. Trans.*, t. XVI, p. 435 (6) ; *Ann. de Chimie et Physique*, t. LXXI, p. 216.



la purifie par des cristallisations répétées dans l'alcool additionné de quelques gouttes d'acide chlorhydrique.

Propriétés. — La morindine forme de fines aiguilles peu solubles dans l'alcool, surtout lorsqu'il est étendu, insolubles dans l'éther. L'eau froide en dissout une faible quantité en se colorant en jaune. A chaud, la quantité dissoute est plus grande; par refroidissement, on obtient des flocons jaunes amorphes de morindine inaltérée.

Elle est soluble en orangé rougeâtre dans les alcalis, en pourpre violacé dans l'acide sulfurique concentré, en rouge dans l'acide azotique froid ($d = 1,38$). Les solutions de morindine précipitent en rouge cramoisi par l'acétate basique de plomb. On obtient des précipités colorés avec la baryte, la strontiane, la chaux, mais l'étude de ces composés est à faire. Le perchlorure de fer donne une coloration brune.

Sous l'action de l'acide sulfurique étendu et par une ébullition prolongée, la morindine se dédouble en morindone et substance sucrée. L'hydrolyse donne 48,4 $^0/_0$ de morindone. Il en résulterait, pour la morindone, la formule $C^{26}H^{28}O^{14}$. Quant aux sucres qui prendraient naissance, on serait obligé, dans ce cas, d'admettre la formation d'un mélange de deux sucres,

l'un en C^6, l'autre en C^5, d'après l'équation :

$$C^{12}H^{28}O^{14} + 2H^2O = C^{15}H^{10}O^5 + C^6H^{12}O^6 + C^5H^{10}O^5.$$

On ne sait encore rien sur ces substances de dédoublement.

Sous l'action de la chaleur, la morindine se décompose en émettant des vapeurs jaunes de morindone.

DATISCINE

C'est un glucoside de la racine du *Datisca cannabina* qui, sous l'influence des acides, se dédouble en rhamnose et datiscétine.

Préparation. — Les racines réduites en petits morceaux sont extraites avec de l'alcool étendu et les solutions alcooliques sont concentrées. Il se forme une substance brun foncé goudronneuse qui se dissout en grande partie dans l'eau bouillante. La partie insoluble forme une masse visqueuse de couleur foncée ; la solution contient la datiscine. Celle-ci se dépose par le repos dans un état de pureté plus ou moins grand. Pour la débarrasser de la petite quantité de matière goudronneuse qu'elle contient, on ajoute à sa solu-

tion une petite quantité d'acétate de plomb. Celui-ci précipite les impuretés ; par filtration, on obtient une solution de glucoside qui, par concentration, laisse déposer la datiscine dans un état de pureté déjà plus grand. Il suffit de recommencer deux fois ce traitement pour obtenir un produit presque incolore et parfaitement cristallisé.

Propriétés. — La datiscine se dissout très facilement dans l'alcool, assez facilement dans l'eau et l'acide acétique à l'ébullition. L'éther ne la dissout qu'en très petite quantité. Son point de fusion est voisin de 190°.

Elle se dissout bien dans les solutions alcalines et dans les solutions de terres alcalines. Les solutions sont d'un jaune foncé et deviennent encore plus foncées au contact de l'air. Par addition d'acide, la datiscine se reprécipite inaltérée.

Séchée à l'air libre, la datiscine renferme deux molécules d'eau de cristallisation et correspond à la formule $C^{21}H^{24}O^{11}, 2\,H^2O$. Chauffée à 130°, elle ne perd qu'une molécule d'eau.

Sous l'action des acides, la datiscine se dédouble très normalement d'après l'équation :

$$C^{21}H^{24}O^{11}.\ 2H^2O = \underset{\text{Datiscine}}{C^{15}H^{12}O^6} + \underset{\text{Rhamnose}}{C^6H^{12}O^5} + 2H^2O$$

CROCINE

Existe dans le safran, ou elle a été trouvée par Henry et Quadrat [1].

D'après Kayser, pour l'obtenir, on débarrasse d'abord le safran de l'huile qu'il contient à l'aide de l'éther, puis on l'épuise avec de l'eau froide ; la solution est additionnée de noir animal. La crocine se précipite totalement sur le noir animal. Il suffit alors, après l'avoir lavée et séchée, de l'épuiser par de l'alcool à 90°. Après distillation du solvant, on obtient une poudre jaune brunâtre, facilement soluble dans l'eau et l'alcool étendu, moins soluble dans l'alcool absolu, insoluble dans l'éther. Elle se dissout en bleu foncé dans l'acide sulfurique mais la coloration vire bientôt au violet, au rouge cerise, et finalement au brun sale.

A froid, la solution aqueuse ne précipite ni par l'eau de chaux, ni par l'eau de baryte. Achaud,

---

(1) Pour la bibliographie, voir :

Quadrat. — *Journ. für prakt. Chemie*, **56**, 68.

Henry. — *Journ. de Pharmacie*, [2] **7**, 400.

Kayser. — *Ber.*, **17**, 2228.

Schunck et Marchlewski. — *Ann. de Liebig*, **278**, 357.

E. Fischer. — *Ber.*, **21**. 998.

il y a décomposition partielle en sucre et crocétine. Le sucre est très vraisemblablement du glucose.

D'après Kayser, la composition de la crocine serait représentée par la formule $C^{44}H^{70}O^{28}$ et l'équation de dédoublement serait :

$$2\,C^{44}H^{79}H^{28} + 7\,H^2O = \underset{\text{Crocétine}}{C^{34}H^{46}O^9} + C^6H^{12}O^6$$

FUSTINE

La matière colorante se trouve dans le bois de fustel en combinaison avec un sucre et un tanin.

C'est un glucoside complexe qui fut signalé pour la première fois par Schmid (1).

Pour l'isoler, le bois préalablement râpé est mis à bouillir de l'eau, puis la décoction est précipitée par l'acétate de plomb. L'excès de plomb ayant été éliminé par l'acide sulfhydrique, on précipite par addition de sel marin. On recueille le précipité et on l'épuise avec de l'éther acétique dans lequel la combinaison avec le tanin se dissout. Le composé ainsi obtenu est dissous à nouveau dans l'eau, puis la solution traitée comme ci-dessus. On obtient finalement des aiguilles jau-

(1) *Ber.*, **19**, 1734.

nâtres facilement solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther et qui se décomposent au dessus de 200°.

Lorsqu'on fait bouillir le composé avec les alcalis ou les acides minéraux, il se dédouble directement en donnant de la fisétine ; mais si on le dissout dans un peu d'acide acétique à chaud et si après avoir étendu d'eau la solution, on abandonne au repos dans un large vase au contact de l'air, on obtient un dépôt blanc cristallin, pendant que la solution se colore en brun et acquiert les réactions de l'acide sumac-tannique. Le précipité est recueilli et cristallisé dans l'eau chaude.

La fustine est formée de petites aiguilles présentant l'éclat de l'argent et fondant à 218-219°. Elle réduit à chaud la liqueur de Fehling et le nitrate d'argent. Elle est facilement soluble dans l'eau, l'alcool et les alcalis étendus, moins soluble dans l'éther.

Soumise à l'hydrolyse en solution acide (SO^4H^2), la fustine se dédouble normalement en donnant de la fisétine, mais le sucre qu'elle fournit n'a pu être identifié. Sa composition centésimale a conduit Schmid à lui assigner la formule $C^{21}H^{17}O^8$.

ACIDE LOKAONIQUE

L'acide lokaonique est le glucoside colorant qui existe dans le lokao ou vert de chine employée en Chine pour la teinture du coton et de la soie.

Préparation. — Le vert de Chine réduit en poudre est épuisé par une solution concentrée de carbonate d'ammoniaque. La décoction est précipitée par le double de son volume d'alcool à 90°. On obtient ainsi un sel ammoniacal sous forme de précipité bleu foncé qu'il suffit de laver avec de l'alcool à 70° jusquà ce que le liquide filtré ne possède plus qu'une très légère coloration. La substance brute est alors purifiée en recommençant la dissolution dans le carbonate d'ammoniaque, la précipitation par l'alcool, etc.

On régénère l'acide du sel ammoniacal par addition d'acide oxalique. Il se précipite en flocons bleu foncé qui, après lavage à l'eau et séchage à 100°, forme une poudre noir bleuâtre qui, par frottement, prend l'éclat métallique.

D'après les analyses de Kayser, cet acide semble correspondre à la formule $C^{42}H^{48}O^{27}$. Il est insoluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, le chloroforme et le benzène. Il est soluble en bleu

dans les alcalis. C'est un acide bibasique dont on connaît les sels de plomb, de baryum et de potassium. Le sel d'ammonium $C^{42}H^{46}O^{27}Am^2$, n'est pas stable et, déjà à 40°, il se transforme en sel acide $C^{42}H^{47}H^{27}Am$, par perte d'ammoniaque.

L'hydrolyse le dédouble en acide lokaonique et en un sucre $C^6H^{12}O^6$, auquel on a donné le nom de lokaose et qui est différent du glucose.

NOMENCLATURE

DES

PRINCIPALES PLANTES TINCTORIALES

ACACIA CATECHU. — *Matières colorantes* : Quercéti (osyrithrine). *Journ. Chem. Soc.*, **71**, 1135.

AILANTHUS GLANDULOSA. — *Mat. col.* : Quercétine. Tanins : acide ellagique, acide gallo-tannique.

ALKANNA (orcanette). — *Mat. col.* : Alkannine (anchusine).

ALPINIA OFFICINARUM. — *Mat. col.* : Kaempféride, galangine, alpinine.

ANCHUSA TINCTORIA. — Voir *Alkanna.*

ANETTO. — Voir *Rocou.*

APIUM PETROSILIUM. — Voir *Persil.*

ARCTOSTAPHYLOS UVA URVI. — *Mat. col.* : $C^{15}H^{10}O^{7}$, analogue à la quercétine.

ARTOCARPUS INTEGRIFOLIA. — *Mat. col.* : Morin ; divers : cyanomaclurine.

ASBARG. — *Mat. col.* : Isorhamnétine.

AUBÉPINE BLANCHE. — *Mat. col.* : Quercétine.

BERBERIS. — Voir *Épine-vinette.*

BEGONIA CHICA. — *Mat. col.* : $C^{8}H^{8}O^{3}$ (?). Erdmann. *Journ. f. prakt. Chemie*, **31**, 198.

Bois de brésil. — *Mat. col.* : Brésiléine. Le bois de Barwood contient de la santaline.

Bois de santal. — *Mat. col.* : Santaline; divers : ptérocarpine, homoptérocarpine (Cazeneuve, *Comptes-Rendus de l'Ac. des Sc.*, **104**, 1722).

Bois jaune. — *Mat. col.* : Morin, maclurine.

Bois de Campêche. — *Mat. col.* : Hématéine, hématoxyline.

Bois de fustel. — *Mat. col.* : Fisétine (fustine).

Bruyère commune — *Mat col.* : Quercétine.

Cachou. — *Mat. col.* : Catéchine ; divers : acide cachoutannique.

Capres — *Mat. col.* : Quercétine (rutine).

Garthame. — *Mat. col.* : Carthamine.

Chay-Root. — *Mat. col.* : Alizarine (acide rubérythrique); divers : Isomères de formule brute $C^{15}H^{12}O^{5}$; $C^{15}H^{10}O^{4}$ (éther monométhylique de l'alizarine) ; $C^{14}H^{8}O^{3}$ métahydroxyanthraquinone ; éther monométhylique de l'histazarine ; acide rubichlorique et chlororubine, etc.

Curcuma. — *Mat. col.* : Curcumine ; divers : Curcumol.

Datisca cannabina. — *Mat. col.* : Datiscétine (datiscine).

Drosera whittakeri. — *Mat. col.* : $C^{11}H^{8}O^{5}$ (teint la soie en rouge). Rœchleder et Meyer, *Jour. f. prakt. Chemie*, **74**, 1 ; Rennie, *Chem. Soc.* **51**, 371 ; **63**, 1083.

Épine-vinette. — *Mat. col.* : Berbérine.

Eucalyptus macrorhyncha. — *Mat. col.* : Quercétine, (myrticolorine).

Evodia melicœfolia et E. glauca. — *Mat. col.* : Berbérine.

Ficus carica. — *Mat. col.* : Quercétine.

Flemingia congesta. — Voir *Waras.*

Garance. — *Mat. col.* : Alizarine (acide rubérythrique),

purpurine, munjistine, pseudo-purpurine ; divers : purpuroxanthine, rubiadine.

GAUDE. — *Mat. col.* : Lutéoline.

GENÊT DES TEINTURIERS. — *Mat. col.* : Genistéine, lutéoline.

GIROFLÉE. — *Mat. col.* : Quercétine, isorhamnétine.

GOSSIPIUM HERBACEUM. — *Mat. col.* : Gossipétine.

GRAINES JAUNES. — *Mat. col.* : Rhamnétine, rhamnazine, quercétine (xanthorhamnine, etc.).

ISATIS TINCTORIA. — *Mat. col.* : Indigotine.

KAMALA. — *Mat. col.* : Rottlérine (mallotoxine), homorottlérine, isorottlérine (?) ; divers : $C^{12}H^{12}O^3$ et $C^{13}H^{12}O^4$, résines.

KINO. — *Mat. col.* : Kinoïne.

LAPACHO (bois de). — *Mat. col.* : Lapachol.

LOKAO. — *Mat. col.* : Acide lokanique (acide lokaonique).

LOMATIA. — *Mat. col.* : Lomatiol.

MANG-KONDU. — *Mat. col.* : Morindone (morindine); divers : $C^{16}H^{12}O^6$ [dérivé du diméthylanthracène (?)], $C^{16}H^{10}O^5$ (dérivé de la méthylanthraquinone); $C^{16}H^{12}O^5$ (éther monométhylique de la trihydroxyméthylanthraquinone) ; $C^{15}H^{10}O^4$, probablement

OH
— CO —
CH^3 — CO — OH

$C^{16}H^{10}O^5$ (hydroxyméthylanthraquinone carboxylé) ; $C^{18}H^{28}O$; acide rubichlorique.

MORINDA CITRIFOLIA ET M. TINCTORIA. — *Mat. col.* : Morindone (morindine).

MORINDA UMBELLATA. — Voir *Mang-Kondu*.

MYRICA NAGI. — *Mat. col.* : Myricétine ; divers : matières tannantes.

OIGNON. — *Mat. col.* : Quercétine.

ORLÉANS. — Voir *Rocou.*

OSYRIS COMPRESSA. — *Mat. col.* : Quercétine (osyrithrine).

PEUPLIER. — *Mat. col.* : Chrysine ; divers : populine, salicine, tectochrysine.

POLYGONUM CUSPIDATUM. — *Mat. col.* : Morindone (morindine).

PURIRI. — *Mat. col.* : Vitexine, homovitexine.

QUEBRACHO COLORADO. — *Mat. col.* : Fisétine, acide ellagique.

QUERCITRON (écorce de diverses espèces de quercus). — *Mat. col.* : Quercétine.

RHUS RHODANTHEMA. — *Mat. col.* : Fisétine (glucoside $C^{36}H^{30}O^{16}$).

RUMEX OBTUSIFOLIUS. — *Mat. col.* : Quercétine.

ROCOU. — *Mat. col.* : Bixine.

SAFRAN. — *Mat. col.* : Carthamine, jaune de safran.

SOPHORA JAPONICA. — *Mat. col.* : Quercétine.

SUMAC.

Sumac vénétien. — *Mat. col.* : Myricétine.

Sumac de Sicile :

Pistacia lentiscus. — *Mat. col.* : Myricétine ; divers : acide gallotannique.

Tamaris africana et T. gallica — *Mat. col.* : $C^{16}H^{12}O^{7}$ analogue à la quercétine ; acide ellagique ; Tamaris gallica contient en outre de l'acide gallique.

Pistacia terebinthus. — *Mat. col.* : Myricétine.

Gambuzzo. — *Mat. col.* : Myricétine, gallo-tanin.

Rhus coriaria et rhus cotinus. — *Mat. col.* : myricétine ; gallo-tanin.

Voir aussi : *Ailanthus glandulosa* et *Ficus carica*

TODDALIA ACULEATA. — *Mat. col.* : Berbérine.

VENTILAGO MADRASPATANA. — *Mat. col.* : Ventilagine ; divers : éther méthylique de l'émodine $C^{16}H^{12}O^{5}$;

$C^{16}H^{14}O^{4}$ [(éther méthylique du dioxy-α-méthylanthranol (?)]; $C^{16}H^{14}O^{4}$ (isomère du précédent); $C^{16}H^{8}O^{8}$

O CH³
O — — CO —
O — — CO — O . CH³ (?)
O

$C^{17}H^{12}O^{5}$ et $(C^{9}H^{16}O)^{n}$ (résine).

VITEX LITTORALIS. — *Mat. col.* : Vitexine et homovitexine.

WARAS. — *Mat. col.* : Flémingine, homoflémingine.

TABLE ALPHABÉTIQUE DES MATIÈRES COLORANTES

Noms des composés	Point de fusion	Pages
	degrés	
Acide aloétique		25
Acide rubérythrique, **143**.		143
Dérivé octacétylé	230	144
" hexabenzoylé		
" heptabenzoylé		
Alkannine, **40**.		
Sel de baryte		43
Dérivé diacétylé		43
Alizarine, **13**.		
Alizarine	289-290	18
Dérivé diacétylé	160	18
Apigétrine		169
Apiine	228	169
Bixine, **139**	189	139
Sels alcalins		141
Brésiléine, **66**.		
Dérivés bromés :		
" $C^{16}H^{9}Br^{3}O^{5}, H^{2}O$		70
" " tétracétylé		70

TABLE ALPHABÉTIQUE DES MATIÈRES COLORANTES (*suite*)

Noms des composés	Point de fusion	Pages
	degrés	
Brésiline (suite)		
Dérivés bromés		
// monobromé tétracétylé	203-204	62
// dibromé	170-180	60
// // éther tétraméthylique	215	61
// // dérivé tétracétylé	185	
// tribromé		60
// // éther triméthylique	109-112	60
// // dérivé monoacétylé	179-180	
// // // tétracétylé.	145-147	
// // // isomérique du précédent . .	263	62
// tétrabromé		61
// // éther triméthylique		
Dérivés acétylés.		
// monoacétylé : éther triméthylique	172-173	62
// diacétylé : éther diméthylique	90 91	62
// triacétylé	105-107	58
// tétracétylé.	149 151	58
Éthers		
// monométhylique		
// diméthylique		59

TABLE ALPHABÉTIQUE DES MATIÈRES COLORANTES (*suite*)

Noms des composés	Point de fusion	Pages
	degrés	
Curcumine (suite)		130
Déhydrocurcumine		130
Pseudocurcumine		
Cyanomaclurine, **97**.	190	175
Datiscine, **174**		
Fléminqine, **115**.	171-172	117
Flémingine	165-166	117
Homoflémingine	218-219	178
Fustine		
Genistéine, **98**.	290	101
Dérivé tétrabromé	202-204	102
" monoacétique		102
" triacétylé	137-139	101
Éther diméthylique	187-189	
" " $C^{16}H^{14}O^{5}$ (méthylgénistéïne ?)		
Gossipétine, **103**.		105
Sel de potassium		104
Combinaison avec SO^4H^2		104
" HCl		104
" HI		
Dérivé hexacétylé	222-224	105

TABLE ALPHABÉTIQUE DES MATIÈRES COLORANTES (*suite*)

Noms des composés	Point de fusion	Pages
	degrés	
Lokanique (acide), **124**.		
Sels alcalins et alcalino-terreux		125
Lokaonique (acide), **179**.		
Sels alcalins et alcalino-terreux		180
Lomatiol, **137**.		
Lomatiol	127	137
Sels alcalins et alcalino-terreux		137
Dérivé diacélyté.	82	137
Morindine		172
Morindone	271-272	44
Munjistine	230	23
Myrticolorine		157
Orcéine, **118**.		
Orcéine jaune		119
〃 rouge		119
Osyrithryne	185	155
Pseudopurpurine	218-220	
Purpuroxanthine	264	19
Quercitrin		145
Sels alcalins		148
Dérivé bromé		148

TABLE DES MATIÈRES

CHAPITRE II

CHAPITRE III

CHAPITRE IV

DEUXIÈME PARTIE

GLUCOSIDES COLORANTS

SAINT-AMAND (CHER). — IMPRIMERIE BUSSIÈRE.

TOME III. — ACOUSTIQUE; OPTIQUE. — 22 fr.

1er fascicule. — *Acoustique;* avec 123 figures............ 4 fr.

(*) 2e fascicule. — *Optique géométrique;* avec 139 figures et 3 planches.. 4 fr.

3e fascicule. — *Etude des radiations lumineuses, chimiques et calorifiques; Optique physique;* avec 249 fig. et 5 planches, dont 2 planches de spectres en couleur................ 14 fr.

TOME IV (1re Partie). — ÉLECTRICITÉ STATIQUE ET DYNAMIQUE. — **13 fr.**

1er fascicule. — *Gravitation universelle. Électricité statique;* avec 155 figures et 1 planche .... 7 fr.

2e fascicule. — *La pile. Phénomènes électrothermiques et électrochimiques;* avec 161 figures et 1 planche......... 6 fr.

TOME IV (2e Partie). — MAGNÉTISME; APPLICATIONS. — 13 fr.

3e fascicule. — *Les aimants. Magnétisme. Électromagnétisme. Induction;* avec 240 figures................................ 8 fr.

4e fascicule. — *Météorologie électrique; applications de l'électricité. Théories générales;* avec 84 figures et 1 planche..... 5 fr.

TABLES GÉNÉRALES.

Tables générales, par ordre de matières et par noms d'auteurs des quatre volumes du **Cours de Physique.** In-8; 1891... 60 c.

Des suppléments destinés à exposer les progrès accomplis viennent compléter ce grand Traité et le maintenir au courant des derniers travaux.

1er SUPPLÉMENT. — **Chaleur. Acoustique. Optique,** par E. BOUTY, Professeur à la Faculté des Sciences. In-8, avec 41 fig.; 1896. 3 fr. 50 c.

2e SUPPLÉMENT. — **Électricité. Ondes hertziennes. Rayons X;** par E. BOUTY. In-8, avec 48 figures et 2 planches; 1899. 3 fr. 50 c.

(*) Les matières du programme d'admission à l'École Polytechnique sont comprises dans les parties suivantes de l'Ouvrage : Tome I, 1er fascicule; Tome II, 1er et 2e fascicules; Tome III, 2e fascicule.

LEÇONS

D'ÉLECTROTECHNIQUE GÉNÉRALE

PROFESSÉES A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE D'ÉLECTRICITÉ.

Par P. JANET,

Professeur adjoint à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris, Directeur du Laboratoire central et de l'École supérieure d'Électricité.

UN VOLUME GRAND IN-8, AVEC 307 FIGURES; 1900........ **20 FR.**

TRAITÉ PRATIQUE DES AGRANDISSEMENTS PHOTOGRAPHIQUES A L'USAGE DES AMATEURS,

Par E. TRUTAT.

2e édition, revue et augmentée. 2 vol. in-18 jésus........................ **5 fr.**

On vend séparément :

Ire PARTIE : *Obtention des petits clichés*, avec 81 figures; 1900.... **2 fr. 75 c.**
IIe PARTIE : *Agrandissements*, avec 60 figures; 1897............. **2 fr. 75 c.**

TRAITÉ PRATIQUE DE PHOTOGRAVURE EN RELIEF ET EN CREUX,

Par Léon VIDAL.

In-18 jésus de XIV-445 p. avec 65 figures et 6 planches; 1900..... **6 fr. 50 c.**

ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR DE LA PHOTOGRAPHIE.

CONFÉRENCES FAITES A LA SOCIÉTÉ FRANÇAISE DE PHOTOGRAPHIE EN 1899.

Brochures in-8; 1899. — *On vend séparément:*

LA PHOTOCOLLOGRAPHIE, par G. BALAGNY....... **1 fr. 25 c.**

LA PHOTOGRAPHIE STÉRÉOSCOPIQUE, par R. COLSON.. **1 fr.**

CONSIDÉRATIONS GÉNÉRALES SUR LE PORTRAIT EN PHOTOGRAPHIE, par Frédéric DILLAYE................ **1 fr. 25 c.**

LA MÉTROPHOTOGRAPHIE, avec 17 figures et 2 planches, par le Colonel A. LAUSSEDAT...................... **2 fr. 75 c.**

LA RADIOGRAPHIE ET SES DIVERSES APPLICATIONS, avec 29 figures, par Albert LONDE.................... **1 fr. 50 c.**

LA CHRONOPHOTOGRAPHIE, avec 23 fig., par MAREY. **1 fr. 50 c.**

LA PHOTOGRAPHIE EN BALLON ET LA TÉLÉPHOTOGRAPHIE, avec 19 figures, par H. MEYER-HEINE........... **1 fr. 50 c.**

LA MICROPHOTOGRAPHIE, avec 3 planches en couleur, par MONPILLARD................................ **2 fr. 50 c.**

SUR LES PROGRÈS RÉCENTS ACCOMPLIS AVEC L'AIDE DE LA PHOTOGRAPHIE DANS L'ÉTUDE DU CIEL; avec 2 planches, par P. PUISEUX.................................. **2 fr.**

LA PHOTOGRAPHIE DES MONTAGNES, à l'usage des alpinistes, avec 19 figures, par J. VALLOT................ **1 fr. 75 c.**

LES PROGRÈS DE LA PHOTOGRAVURE, avec 21 figures et 2 planches, par Léon VIDAL.................. **1 fr. 75 c.**

LE ROLE DES DIVERSES RADIATIONS EN PHOTOGRAPHIE, avec 8 figures, par P. VILLARD......................... **1 fr.**

LES AGRANDISSEMENTS, avec fig., par E. WALLON. **1 fr. 75 c.**

30178. — Paris, Imp. Gauthier-Villars, 55, quai des Grands-Augustins.

MASSON & Cie, Éditeurs

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, Boulevard Saint-Germain, Paris (6e)

P. nº 226.

EXTRAIT DU CATALOGUE

(Mars 1901)

La Pratique Dermatologique

Traité de Dermatologie appliquée

Publié sous la direction de MM.

ERNEST BESNIER, L. BROCQ, L. JACQUET

Par MM. AUDRY, BALZER, BARBE, BAROZZI, BARTHÉLEMY, BENARD, ERNEST BESNIER
BODIN, BROCQ, DE BRUN, DU CASTEL, J. DARIER
DEHU, DOMINICI, W. DUBREUILH, HUDELO, L. JACQUET, J.-B. LAFFITTE
LENGLET, LEREDDE, MERKLEN, PERRIN
RAYNAUD, RIST, SABOURAUD, MARCEL SÉE, GEORGES THIBIERGE, VEYRIÈRES

4 volumes richement cartonnés toile formant ensemble environ 3.600 *pages, très largement illustrés de figures en noir et de planches en couleurs. En souscription jusqu'à la publication du Tome II.* **140** fr.

Les volumes paraitront à des intervalles assez rapprochés pour que l'ouvrage soit complet à la fin de l'année 1901.

Chaque volume sera vendu séparément.

TOME PREMIER

1 fort vol. in-8º avec 230 figures en noir et 24 planches en couleurs. Richement cartonné toile. . . **36** fr.

Anatomie et Physiologie de la Peau. — Pathologie générale de la Peau. — Symptomatologie générale des Dermatoses. — Acanthosis Nigricans. — Acnés. — Actinomycose. — Adénomes. — Alopécies. — Anesthésie locale. — Balanites. — Bouton d'Orient. — Brûlures. — Charbon. — Classifications dermatologiques. — Dermatites polymorphes douloureuses. — Dermatophytes. — Dermatozoaires. — Dermites infantiles simples. — Ecthyma.

Sous presse : TOME II

Eczéma, par ERNEST BESNIER. — *Electricité*, par BROCQ. — *Electrolyse*, par BROCQ. — *Éléphantiasis*, par DOMINICI. — *Eosinophilie*, par LEREDDE. — *Epithélioma*, par DARIER. — *Eruptions artificielles*, par THIBIERGE. — *Erythème*, par BODIN. — *Erythrodermie*, par BROCQ. — *Favus*, par BODIN. — *Folliculites*, par HUDELO. — *Furonculose*, par BAROZZI. — *Gale*, par DUBREUILH. — *Greffe*, par BAROZZI. — *Herpès*, par DU CASTEL. — *Icthyose*, par THIBIERGE. — *Impétigo*, par SABOURAUD. — *Kératodermie*, par DUBREUILH. — *Kératose piliaire*, par VEYRIÈRES. — *Langue*, par BÉNARD. — *Lèpre*, par MARCEL SÉE. — *Leucokératose*, par BÉNARD. — *Lichens*, par BROCQ.

Traité de Chirurgie

PUBLIÉ SOUS LA DIRECTION DE MM.

Simon DUPLAY
Professeur à la Faculté de médecine
Chirurgien de l'Hôtel-Dieu
Membre de l'Académie de médecine

Paul RECLUS
Professeur agrégé à la Faculté de médecine
Chirurgien des hôpitaux
Membre de l'Académie de médecine

PAR MM.

BERGER, BROCA, PIERRE DELBET, DELENS, DEMOULIN, J.-L. FAURE FORGUE, GÉRARD MARCHANT, HARTMANN, HEYDENREICH, JALAGUIER KIRMISSON, LAGRANGE, LEJARS, MICHAUX, NÉLATON, PEYROT PONCET, QUÉNU, RICARD, RIEFFEL, SEGOND, TUFFIER, WALTHER

Ouvrage complet

DEUXIÈME ÉDITION ENTIÈREMENT REFONDUE

8 *vol. gr. in-8° avec nombreuses figures dans le texte.* . . . . **150** *fr.*

TOME I. — 1 *vol. grand in-8° de* 912 *pages avec* 218 *figures* **18** *fr.*

RECLUS. — Inflammations, traumatismes, maladies virulentes.
BROCA. — Peau et tissu cellulaire sous-cutané.
QUÉNU. — Des tumeurs.
LEJARS. — Lymphatiques, muscles, synoviales tendineuses et bourses séreuses.

TOME II. — 1 *vol. grand in-8° de* 996 *pages avec* 361 *figures* **18** *fr.*

LEJARS. — Nerfs.
MICHAUX. — Artères.
QUÉNU. — Maladies des veines.
RICARD et DEMOULIN. — Lésions traumatiques des os.
PONCET. — Affections non traumatiques des os.

TOME III. — 1 *vol. grand in-8° de* 940 *pages avec* 285 *figures* **18** *fr.*

NÉLATON. — Traumatismes, entorses, luxations, plaies articulaires.
QUÉNU. — Arthropathies, arthrites sèches, corps étrangers articulaires.
LAGRANGE. — Arthrites infectieuses et inflammatoires.
GERARD MARCHANT. — Crâne.
KIRMISSON. — Rachis.
S. DUPLAY. — Oreilles et annexes.

TOME IV. — 1 *vol. grand in-8° de* 896 *pages avec* 354 *figures* **18** *fr.*

DELENS. — L'œil et ses annexes.
GERARD MARCHANT. — Nez, fosses nasales, pharynx nasal et sinus.
HEYDENREICH. — Mâchoires.

TOME V. — 1 *vol. grand in-8° de* 948 *pages avec* 187 *figures* **20** *fr.*

BROCA. — Face et cou. Lèvres, cavité buccale, gencives, palais, langue, larynx, corps thyroïde.
HARTMANN. — Plancher buccal, glandes salivaires, œsophage et pharynx.
WALTHER. — Maladies du cou.
PEYROT. — Poitrine.
PIERRE DELBET. — Mamelle.

TOME VI. — 1 *vol. grand in-8° de* 1127 *pages avec* 218 *figures* **20** *fr.*

MICHAUX. — Parois de l'abdomen.
BERGER. — Hernies.
JALAGUIER. — Contusions et plaies de l'abdomen, lésions traumatiques et corps étrangers de l'estomac et de l'intestin. Occlusion intestinale, péritonites, appendicite.
HARTMANN. — Estomac.
FAURE et RIEFFEL. — Rectum et anus.
HARTMANN et GOSSET. — Anus contre nature. Fistules stercorales.
QUENU. — Mésentère. Rate. Pancréas.
SEGOND. — Foie.

TOME VII. 1 *fort vol. gr. in-8° de* 1272 *pages*, 297 *fig. dans le texte* **25** *fr.*

WALTHER. — Bassin.
FORGUE. — Urètre et prostate.
RECLUS. — Organes génitaux de l'homme.
RIEFFEL. — Affections congénitales de la région sacro-coccygienne.
TUFFIER. — Rein. Vessie. Uretères. Capsules surrénales.

TOME VIII. 1 *fort vol. gr. in-8° de* 971 *pages*, 163 *fig. dans le texte* **20** fr.

MICHAUX. — Vulve et vagin.
PIERRE DELBET. — Maladies de l'utérus.
SEGOND. — Annexes de l'utérus, ovaires, trompes, ligaments larges, péritoine pelvien.
KIRMISSON. — Maladies des membres.

Traité de Pathologie générale

Publié par **Ch. BOUCHARD**
Membre de l'Institut
Professeur de pathologie générale à la Faculté de Médecine de Paris.

SECRÉTAIRE DE LA RÉDACTION : **G.-H. ROGER**
Professeur agrégé à la Faculté de médecine de Paris, Médecin des hôpitaux.

6 volumes grand in-8°, avec figures dans le texte.
Prix en souscription jusqu'à la publication du t. V. **120 fr.**

TOME I

1 vol. grand in-8° de 1018 pages avec figures dans le texte : **18** *fr.*

Introduction à l'étude de la pathologie générale, par G.-H. ROGER. — Pathologie comparée de l'homme et des animaux, par G.-H. ROGER et P.-J. CADIOT. — Considérations générales sur les maladies des végétaux, par P. VUILLEMIN. — Pathologie générale de l'embryon. Tératogénie, par MATHIAS DUVAL. — L'hérédité et la pathologie générale, par LE GENDRE. — Prédisposition et immunité, par BOURCY. — La fatigue et le surmenage, par MARFAN. — Les Agents mécaniques, par LEJARS. — Les Agents physiques. Chaleur. Froid. Lumière. Pression atmosphérique. Son, par LE NOIR. — Les Agents physiques. L'énergie électrique et la matière vivante, par D'ARSONVAL. — Les Agents chimiques : les caustiques, par LE NOIR. — Les intoxications, par G.-H. ROGER.

TOME II

1 vol. grand in-8° de 940 pages avec figures dans le texte : **18** *fr.*

L'infection, par CHARRIN. — Notions générales de morphologie bactériologique, par GUIGNARD. — Notions de chimie bactériologique, par HUGOUNENQ. — Les microbes pathogènes, par ROUX. — Le sol, l'eau et l'air, agents des maladies infectieuses, par CHANTEMESSE. — Des maladies épidémiques, par LAVERAN. — Sur les parasites des tumeurs épithéliales malignes, par RUFFER. — Les parasites, par R. BLANCHARD.

TOME III

1 vol. in-8° de plus de 1400 pages, avec figures dans le texte, publié en deux fascicules : **28** *fr.*

Fasc. I. — Notions générales sur la nutrition à l'état normal, par E. LAMBLING. — Les troubles préalables de la nutrition, par CH. BOUCHARD. — Les réactions nerveuses, par CH. BOUCHARD et G.-H. ROGER. — Les processus pathogéniques de deuxième ordre, par G.-H. ROGER.

Fasc. II. — Considérations préliminaires sur la physiologie et l'anatomie pathologiques, par G.-H. ROGER. — De la fièvre, par LOUIS GUINON. — L'hypothermie, par J.-F. GUYON. — Mécanisme physiologique des troubles vasculaires, par E. GLEY. — Les désordres de la circulation dans les maladies, par A. CHARRIN. — Thrombose et embolie, par A. MAYOR. — De l'inflammation, par J. COURMONT. — Anatomie pathologique générale des lésions inflammatoires, par M. LETULLE. — Les altérations anatomiques non inflammatoires, par P. LE NOIR. — Les tumeurs, par P. MENETRIER.

TOME IV

1 vol. in-8° de 719 pages avec figures dans le texte : **16** *fr.*

Evolution des maladies, par DUCAMP. — Séméiologie du sang, par A. GILBERT. — Spectroscopie du sang. Séméiologie, par A. HÉNOCQUE. — Séméiologie du cœur et des vaisseaux, par R. TRIPIER. — Séméiologie du nez et du pharynx nasal, par M. LERMOYEZ et M. BOULAY. Séméiologie du larynx, par M. LERMOYEZ et M. BOULAY. — Séméiologie des voies respiratoires, par M. LEBRETON. — Séméiologie générale du tube digestif, par P. LE GENDRE.

TOME V

1 fort vol. in-8° de 1180 pages avec nombr. figures dans le texte : **28** *fr.*

Séméiologie du foie, par CHAUFFARD. — Pancréas, par X. ARNOZAN. — Analyse chimique des urines, par C. CHABRIÉ. — Analyse microscopique des urines (Histo-bactériologique), par NOEL HALLÉ. — Le rein, l'urine et l'organisme, par A. CHARRIN. — Séméiologie des organes génitaux, par PIERRE DELBET. — Séméiologie du système nerveux, par J. DEJERINE.

CHARCOT — BOUCHARD — BRISSAUD

Babinski, Ballet, P. Blocq, Boix, Brault, Chantemesse, Charrin, Chauffard, Courtois-Suffit, Dutil, Gilbert, Guignard, L. Guinon, G. Guinon, Hallion, Lamy, Le Gendre, Marfan, Marie, Mathieu, Netter, Œttinger, André Petit, Richardière, Roger, Ruault, Souques, Thibierge, Thoinot, Fernand Widal.

Traité de Médecine

DEUXIÈME ÉDITION

PUBLIÉ SOUS LA DIRECTION DE MM.

BOUCHARD
Professeur à la Faculté de médecine de Paris,
Membre de l'Institut.

BRISSAUD
Professeur à la Faculté de médecine de Paris,
Médecin de l'hôpital Saint-Antoine.

10 volumes grand in-8°, avec figures dans le texte.
En souscription. . . . . **150 fr.**

TOME Ier

1 vol. gr. in-8° de 845 pages, avec figures dans le texte. **16 fr.**

Les Bactéries, par L. Guignard, membre de l'Institut et de l'Académie de médecine, professeur à l'Ecole de Pharmacie de Paris. — **Pathologie générale infectieuse,** par A. Charrin, professeur remplaçant au Collège de France, directeur du laboratoire de médecine expérimentale, médecin des hôpitaux. — **Troubles et maladies de la Nutrition,** par Paul Le Gendre, médecin de l'hôpital Tenon. — **Maladies infectieuses communes à l'homme et aux animaux,** par G.-H. Roger, professeur agrégé, médecin de l'hôpital de la Porte-d'Aubervilliers.

TOME II

1 vol. grand in-8° de 894 pages avec figures dans le texte. **16 fr.**

Fièvre typhoïde, par A. Chantemesse, professeur à la Faculté de médecine de Paris, médecin des hôpitaux. — **Maladies infectieuses**, par F. Widal, professeur agrégé, médecin des hôpitaux de Paris. — **Typhus exanthématique**, par L.-H. Thoinot, professeur agrégé, médecin des hôpitaux de Paris. — **Fièvres éruptives**, par L. Guinon, médecin des hôpitaux de Paris. — **Erysipèle,** par E. Boix, chef de laboratoire à la Faculté. — **Diphtérie**, par A. Ruault. — **Rhumatisme**, par Œttinger, médecin des hôpitaux de Paris. — **Scorbut**, par Tollemer, ancien interne des hôpitaux.

TOME III

1 vol. grand in-8° de 702 pages avec figures dans le texte. **16 fr.**

Maladies cutanées, par G. Thibierge, médecin de l'hôpital de la Pitié. — **Maladies vénériennes**, par G. Thibierge. — **Maladies du sang**, par A. Gilbert, professeur agrégé, médecin des hôpitaux de Paris. — **Intoxications**, par A. Richardière, médecin des hôpitaux de Paris.

TOME IV

1 vol. grand in-8° de 680 pages avec figures dans le texte. **16 fr.**

Maladies de la bouche et du pharynx, par A. Ruault. — **Maladies de l'estomac,** par A. Mathieu, médecin de l'hôpital Andral. — **Maladies du pancréas,** par A. Mathieu. — **Maladies de l'intestin**, par Courtois-Suffit, médecin des hôpitaux. — **Maladies du péritoine,** par Courtois-Suffit.

TOME VI

1 vol. grand in-8° de 612 pages avec figures dans le texte. **14 fr.**

Maladies du nez et du larynx, par A. Ruault. — **Asthme,** par E. Brissaud, professeur à la Faculté de médecine de Paris, médecin de l'hôpital Saint-

Antoine. — **Coqueluche,** par P. Le Gendre, médecin des hôpitaux. — **Maladies des bronches,** par A.-B. Marfan, professeur agrégé à la Faculté de médecine de Paris, médecin des hôpitaux. — **Troubles de la circulation pulmonaire,** par A.-B. Marfan. — **Maladies aiguës du poumon**, par Netter, professeur agrégé à la Faculté de médecine de Paris, médecin des hôpitaux.

TOME VII

1 vol. grand in-8° de 550 pages avec figures dans le texte. **14** fr.

Maladies chroniques du poumon, par A.-B. Marfan, professeur agrégé à la Faculté de médecine de Paris, médecin des hôpitaux. — **Phtisie pulmonaire**, par A.-B. Marfan. — **Maladies de la plèvre**, par Netter, professeur agrégé à la Faculté de médecine de Paris, médecin des hôpitaux. — **Maladies du médiastin**, par A.-B. Marfan.

Le tome V sera publié ultérieurement.

Traité de Physiologie

PAR

J.-P. MORAT
Professeur à l'Université de Lyon.

Maurice DOYON
Professeur agrégé
à la Faculté de médecine de Lyon

5 vol. gr. in-8° avec figures en noir et en couleurs.
En souscription . . . . **50** fr.

I. — **Fonctions de nutrition** : Circulation, par M. Doyon; Calorification, par P. Morat. 1 vol. gr. in-8° avec 173 figures en noir et en couleurs. **12** fr.

II. — **Fonctions de nutrition** (*suite et fin*) : Respiration, excrétion, par J.-P. Morat; Digestion, Absorption, par M. Doyon. 1 vol. gr. in-8°, avec 167 figures en noir et en couleurs. **12** fr.

LES MÉDICAMENTS CHIMIQUES

Par **Léon PRUNIER**

Pharmacien en chef des Hôpitaux de Paris,
Professeur de pharmacie chimique à l'Ecole de Pharmacie,
Membre de l'Académie de Médecine.

2 volumes grand in-8° avec figures dans le texte . . . . 30 fr.

Chaque volume est vendu séparément.

Traité des Maladies de l'Enfance

PUBLIÉ SOUS LA DIRECTION DE MM.

J. GRANCHER
Professeur à la Faculté de médecine de Paris,
Membre de l'Académie de médecine, médecin de l'hôpital des Enfants-Malades.

J. COMBY
Médecin
de l'hôpital des Enfants-Malades.

A.-B. MARFAN
Agrégé,
Médecin des hôpitaux.

5 *vol. grand in-*8° *avec figures dans le texte.* . . **90** fr.

CHAQUE VOLUME EST VENDU SÉPARÉMENT

Traité d'Anatomie Humaine

PUBLIÉ SOUS LA DIRECTION DE

P. POIRIER
Professeur agrégé
à la Faculté de Médecine de Paris
Chirurgien des Hôpitaux.

A. CHARPY
Professeur d'anatomie
à la Faculté de Médecine
de Toulouse.

AVEC LA COLLABORATION DE

O. Amoëdo. — A. Branca. — B. Cunéo. — P. Fredet. — P. Jacques. Th. Jonnesco. — E. Laguesse. — L. Manouvrier. — A. Nicolas. M. Picou. — A. Prenant. — H. Rieffel. — Ch. Simon. — A. Soulié.

5 volumes grand in-8°. *En souscription :* **150 fr.**
Chaque volume est illustré de nombreuses figures, la plupart tirées en plusieurs couleurs d'après les dessins originaux de MM. Ed. Cuyer et A. Leuba.

ÉTAT DE LA PUBLICATION AU 1er DÉCEMBRE 1900

TOME PREMIER
(*Volume complet.*)

Embryologie; Ostéologie; Arthrologie. (*Deuxième édition revue et augmentée*). Un volume grand in-8° avec 807 figures en noir et en couleurs . . . . **20 fr.**

TOME DEUXIÈME

1er Fascicule : **Myologie.** (*Deuxième édition revue et augmentée*). Un volume grand in-8° avec 331 figures . . . . **12 fr.**

2e Fascicule : **Angéiologie** (*Cœur et Artères*). Un volume grand in-8° avec 145 figures en noir et en couleurs . . . . **8 fr.**

3e Fascicule : **Angéiologie** (*Capillaires, Veines*). Un volume grand in-8° avec 75 figures en noir et en couleurs . . . . **6 fr.**

TOME TROISIÈME
(*Volume complet.*)

1er Fascicule : **Système nerveux** (*Méninges, Moelle, Encéphale*). 1 vol. grand in-8° avec 201 figures en noir et en couleurs . . **10 fr.**

2e Fascicule : **Système nerveux** (*Encéphale*). Un vol. grand in-8° avec 206 figures en noir et en couleurs. . . . . **12 fr.**

3e Fascicule : **Système nerveux** (*Les Nerfs. Nerfs craniens. Nerfs rachidiens*). 1 vol. grand in-8° avec 205 figures en noir et en couleurs . . . . **12 fr.**

TOME QUATRIÈME
(*Volume complet.*)

1er Fascicule : **Tube digestif.** (*Deuxième édition revue et augmentée*). Un volume grand in-8°, avec 201 figures en noir et en couleurs. . . . . **12 fr.**

2e Fascicule : **Appareil respiratoire** ; *Larynx, trachée, poumons, plèvres, thyroïde, thymus.* Un volume grand in-8°, avec 121 figures en noir et en couleurs. . . . . **6 fr.**

3e Fascicule : **Annexes du tube digestif** ; *Dents, glandes salivaires, foie, voies biliaires, pancréas, rate.* **Péritoine**. 1 vol. grand in-8° avec 361 figures en noir et en couleurs . . . . **16 fr.**

IL RESTE A PUBLIER :

Les Lymphatiques qui termineront le tome II. **Les Organes génito-urinaires** et les **Organes des sens** feront l'objet d'un tome V, afin d'éviter des volumes d'un maniement difficile.

Traité de Chirurgie d'urgence

Par **Félix LEJARS**

Professeur agrégé à la Faculté de médecine de Paris
Chirurgien de l'hôpital Tenon
Membre de la Société de Chirurgie.

TROISIÈME ÉDITION, REVUE ET AUGMENTÉE

1 vol. grand in-8° d'environ 950 pages, avec 700 figures dont la plupart dessinées d'après nature, par le Dr Daleine, et environ 180 photographies originales. Relié toile. . . . . **25 fr.**

Manuel de Thérapeutique, par **Fernand BERLIOZ**, professeur à l'Ecole de médecine de Grenoble, directeur du Bureau d'Hygiène et de l'Institut sérothérapique. Avec une introduction de M. **Ch. BOUCHARD**, professeur de pathologie et de thérapeutique générales, médecin des hôpitaux. *Quatrième édition, revue et augmentée.* 1 vol. in-16 diamant, cartonné toile, tranches rouges. **6 fr.**

Leçons sur les Maladies nerveuses. *Deuxième série :* **Hôpital Saint-Antoine**, par **E. BRISSAUD**, professeur à la Faculté de médecine de Paris, médecin de l'hôpital Saint-Antoine, recueillies et publiées par **Henry MEIGE**. 1 volume grand in-8° avec 165 figures dans le texte . . . . **15 fr.**

Précis d'anatomie pathologique, par **L. BARD**, professeur à la Faculté de médecine de l'Université de Lyon, médecin de l'Hôtel-Dieu. *Deuxième édition, revue et augmentée*, avec 125 figures dans le texte. 1 volume in-16 diamant, de XII-804 pages, cartonné toile, tranches rouges . . . . **7 fr. 50**

Leçons sur les maladies du sang (*Clinique de l'Hôpital Saint-Antoine*), par **Georges HAYEM**, professeur à la Faculté de médecine de Paris, membre de l'Académie de médecine, recueillies par MM. **E. PARMENTIER**, médecin des hôpitaux, et **R. BENSAUDE**, chef du laboratoire d'anatomie pathologique à l'hôpital Saint-Antoine. 1 vol. in-8°, broché, avec 4 planches en couleurs, par M. Karmanski . . . . **15 fr.**

Précis d'Histologie, par **Mathias DUVAL**, professeur à la Faculté de médecine de Paris, membre de l'Académie de médecine. *Deuxième édition, revue et augmentée*, illustrée de 427 figures dans le texte. 1 vol. gr. in-8° de 1020 pages . . . . **18 fr.**

Traité de Microbiologie, par **E. DUCLAUX**, membre de l'Institut de France, directeur de l'Institut Pasteur, professeur à la Sorbonne et à l'Institut national agronomique. 1 vol. gr. in-8°.

I. **Microbiologie générale.** — II. **Diastases, toxines et venins.** — III. **Fermentation alcoolique.**

Chaque volume grand in-8°, avec figures dans le texte . . **15 fr.**

Traité de l'Uréthrostomie périnéale dans les rétrécissements incurables de l'urèthre. — *Création au périnée d'un méat contre nature, périnéostomie, méat périnéal,* par MM. **Antonin PONCET**, professeur à l'Université de Lyon, ex-chirurgien en chef de l'Hôtel-Dieu, membre correspondant de l'Académie de médecine, et **X. DELORE**, ex-prosecteur, chef de clinique chirurgicale à l'Université de Lyon, lauréat de l'Académie de médecine. 1 vol. in-8° avec 11 fig. dans le texte, broché. **4** fr.

Traité des maladies chirurgicales d'origine congénitale, par le Dr **E. KIRMISSON**, professeur agrégé à la Faculté de médecine, chirurgien de l'hôpital Trousseau, membre de la Société de Chirurgie. 1 volume grand in-8° avec 311 figures dans le texte et 2 planches en couleurs. . . . . **15** fr.

Manuel de Pathologie externe, par MM. **RECLUS, KIRMISSON, PEYROT, BOUILLY**, professeurs agrégés à la Faculté de médecine de Paris, chirurgiens des hôpitaux. **Édition complète illustrée de 720 figures.** 4 volumes in-8°. . . . . **40** fr.

Chaque volume est vendu séparément. . . . . **10** fr.

Cliniques chirurgicales de l'Hôtel-Dieu, par **Simon DUPLAY**, professeur de clinique chirurgicale à la Faculté de médecine, membre de l'Académie de médecine, chirurgien de l'Hôtel-Dieu, recueillies et publiées par les Drs **M. CAZIN**, chef de clinique chirurgicale à l'Hôtel-Dieu, et **S. CLADO**, chef des travaux gynécologiques. *Troisième série.* 1 vol. gr. in-8° avec fig. **8** fr.

Éléments de Chimie physiologique, par **Maurice ARTHUS**, professeur de physiologie et de chimie physiologique à l'Université de Fribourg. *Troisième édition revue et augmentée.* 1 vol. in-16, avec fig. dans le texte, cartonné toile, tr. rouges . . **4** fr.

Manuel d'Anatomie microscopique et d'Histologie, par **P.-E. LAUNOIS**, professeur agrégé à la Faculté de médecine de Paris, médecin de l'hôpital Tenon. Préface de M. **Mathias DUVAL**, professeur d'Histologie à la Faculté de Paris, membre de l'Académie de médecine. *Deuxième édition entièrement refondue.* 1 vol. in-16 diamant, cartonné toile avec 261 figures dans le texte . . . **8** fr.

Manuel de Pathologie interne

Par Georges **DIEULAFOY**

PROFESSEUR DE CLINIQUE MÉDICALE A LA FACULTÉ DE MÉDECINE DE PARIS
MÉDECIN DE L'HÔTEL-DIEU, MEMBRE DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

TREIZIÈME ÉDITION entièrement refondue et considérablement augmentée

4 volumes in-16 diamant, avec figures en noir et en couleurs, cartonnés à l'anglaise, tranches rouges. **28** fr.

Bibliothèque d'Hygiène thérapeutique

DIRIGÉE PAR

Le Professeur PROUST

Membre de l'Académie de médecine, Médecin de l'Hôtel-Dieu,
Inspecteur général des Services sanitaires.

Chaque ouvrage forme un volume in-16, cartonné toile, tranches rouges, et est vendu séparément : **4** *fr.*

Chacun des volumes de cette collection n'est consacré qu'à une seule maladie ou à un seul groupe de maladies. Grâce à leur format, ils sont d'un maniement commode. D'un autre côté, en accordant un volume spécial à chacun des grands sujets d'hygiène thérapeutique, il a été facile de donner à leur développement toute l'étendue nécessaire.

L'hygiène thérapeutique s'appuie directement sur la pathogénie ; elle doit en être la conclusion logique et naturelle. La genèse des maladies sera donc étudiée tout d'abord. On se préoccupera moins d'être absolument complet que d'être clair. On ne cherchera pas à tracer un historique savant, à faire preuve de brillante érudition, à encombrer le texte de citations bibliographiques. On s'efforcera de n'exposer que les données importantes de pathogénie et d'hygiène thérapeutique et à les mettre en lumière.

VOLUMES PARUS

L'Hygiène du Goutteux, par le professeur PROUST et A. MATHIEU, médecin de l'hôpital Andral.

L'Hygiène de l'Obèse, par le professeur PROUST et A. MATHIEU, médecin de l'hôpital Andral.

L'Hygiène des Asthmatiques, par E. BRISSAUD, professeur agrégé, médecin de l'hôpital Saint-Antoine.

L'Hygiène du Syphilitique, par H. BOURGES, préparateur au laboratoire d'hygiène de la Faculté de médecine.

Hygiène et thérapeutique thermales, par G. DELFAU, ancien interne des hôpitaux de Paris.

Les Cures thermales, par G. DELFAU, ancien interne des hôpitaux de Paris.

L'Hygiène du Neurasthénique, par le professeur PROUST et G. BALLET, professeur agrégé, médecin des hôpitaux de Paris. (*Deuxième édition.*)

L'Hygiène des Albuminuriques, par le Dr SPRINGER, ancien interne des hôpitaux de Paris, chef de laboratoire de la Faculté de médecine à la Clinique médicale de l'hôpital de la Charité.

L'Hygiène du Tuberculeux, par le Dr CHUQUET, ancien interne des hôpitaux de Paris, avec une introduction du Dr DAREMBERG, membre correspondant de l'Académie de médecine.

Hygiène et thérapeutique des maladies de la Bouche, par le Dr CRUET, dentiste des hôpitaux de Paris, avec une préface de M. le professeur LANNELONGUE, membre de l'Institut.

Hygiène des maladies du Cœur, par le Dr VAQUEZ, professeur agrégé à la Faculté de médecine de Paris, médecin des hôpitaux, avec une préface du professeur POTAIN.

Hygiène du Diabétique, par A. PROUST et A. MATHIEU.

L'Hygiène du Dyspeptique, par le Dr LINOSSIER, professeur agrégé à la Faculté de médecine de Lyon, membre correspondant de l'Académie de médecine, médecin à Vichy.

VOLUMES EN PRÉPARATION

Hygiène thérapeutique des maladies de la Peau, par le Dr THIBIERGE,

Vient de paraître

Traité
de
Chimie industrielle

Par **R. WAGNER** et **F. FISCHER**

QUATRIÈME ÉDITION FRANÇAISE ENTIÈREMENT REFONDUE
Rédigée d'après la quinzième édition allemande
par le Dr **L. GAUTIER**

2 vol. grand in-8° avec de nombreuses figures dans le texte
En souscription. . . . . **30 fr.**

Dans cette quatrième édition, l'ouvrage a subi un remaniement si complet et si profond qu'on peut le considérer comme un livre nouveau, absolument au niveau des progrès de la science et répondant de la manière la plus complète aux besoins de l'industrie chimique actuelle. Tous les perfectionnements de la chimie technologique y sont exposés avec tous les développements qu'ils comportent et afin de rendre encore plus facile l'intelligence du texte, de nombreuses figures nouvelles ont été introduites.

Ainsi refondue et mise au courant, nous espérons que la nouvelle édition française de la *Chimie industrielle* recevra de la part du public un accueil aussi favorable que celui qui a été fait aux éditions précédentes.

Charles Gerhardt. *Sa vie, son Œuvre, sa Correspondance* (1816-1856). Document d'Histoire de la Chimie, par MM. **Édouard Grimaud**, de l'Institut et **Charles Gerhardt**, ingénieur. 1 vol. in-8° de XI-595 p. avec portrait. **15** fr.

Le Constructeur, principes, formules, tracés, tables et renseignements pour l'établissement des *projets de machines* à l'usage des ingénieurs, constructeurs, architectes, mécaniciens, etc., par **F. Reuleaux**. *Troisième édition française,* par **A. Debize,** ingénieur des manufactures de l'Etat. 1 volume in-8° avec 184 figures. . . . . **30 fr.**

Traité d'analyse chimique qualitative, par **R. Frésenius**. Traité des opérations chimiques, des réactifs et de leur action sur les corps les plus répandus, essais au chalumeau, analyse des eaux potables, des eaux minérales, du sol, des engrais, etc. Recherches chimico-légales, analyse spectrale. *Neuvième édition française* d'après la 16e édition allemande, par **L. Gautier**. 1 vol. in-8° avec grav. et un tableau chromolithographique . . . . **7** fr.

Traité d'analyse chimique quantitative, par **R. Frésenius**. Traité du dosage et de la séparation des corps simples et composés les plus usités en pharmacie, dans les arts et en agriculture, analyse par les liqueurs titrées, analyse des eaux minérales, des cendres végétales, des sols, des engrais, des minerais métalliques, des fontes, dosage des sucres, alcalimétrie, chlorométrie, etc. *Septième édition française,* traduite sur la 6e édition allemande, par **L. Gautier**. 1 vol. in-8° avec 251 grav. dans le texte . . **16** fr.

Traité
d'Analyse chimique
QUANTITATIVE PAR ÉLECTROLYSE

Par **J. RIBAN**

Professeur chargé du cours d'analyse chimique
et maître de conférences à la Faculté des sciences de l'Université de Paris.

1 vol. grand in-8°, avec 96 figures dans le texte. **9** *fr.*

Manuel pratique
de l'Analyse des Alcools
ET DES SPIRITUEUX

PAR

Charles GIRARD
Directeur du Laboratoire municipal
de la Ville de Paris.

Lucien CUNIASSE
Chimiste-expert
de la Ville de Paris.

1 volume in-8° avec figures et tableaux dans le texte. Relié toile. **7** *fr.*

STATION DE CHIMIE VÉGÉTALE DE MEUDON
(**1883-1899**)

Chimie végétale
et agricole

PAR

M. BERTHELOT

Sénateur, Secrétaire perpétuel de l'Académie des Sciences,
Professeur au Collège de France.

4 volumes in-8° avec figures dans le texte . . . . **36** fr.

Précis de Chimie analytique

Analyse qualitative, Analyse quantitative par liqueurs titrées, Analyse des gaz, Analyse organique élémentaire, Analyses et Dosages relatifs à la Chimie agricole, Analyse des vins, Essais des principaux minerais.

Par **J.-A. MULLER**

Docteur ès sciences, Professeur à l'École supérieure des sciences d'Alger.

1 volume in-12, broché . . . . **3** fr.

Paris. — L. MARETHEUX, imprimeur, 1, rue Cassette. — 20866.


GETTY CENTER LIBRARY
3 3125 00968 9502

